RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 febbraio 1902.

Presidenza del Socio anziano L. Luzzatti.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle serie di fattoriali.* Nota del Socio S. Pincherle.

In due recenti comunicazioni all'Accademia delle Scienze di Parigi (1), il sig. Niels Nielsen richiama l'attenzione sulle serie di fattoriali, dando notevoli condizioni relative alla sviluppabilità delle funzioni in serie della forma

$$(1) \qquad \Sigma c_n \frac{n!}{x(x+1)\dots(x+n)}.$$

Simili serie, insieme con le analoghe

$$(2) \qquad \Sigma c_n \frac{x(x-1)\dots(x-n+1)}{n!}$$

mi sono sempre sembrate meritevoli di un particolare interesse (2), specialmente per una questione che risale al Laplace, ma che è stata ridestata di recente e tiene occupati con successo i moderni analisti, particolarmente i francesi; intendo la questione della relazione fra una serie di potenze ed il coefficiente del suo termine generale considerato come funzione dell'indice:

(1) Comptes Rendus, T. CXXXIII e CXXXIV, 30 décembre 1901 et 20 janvier 1902.

(2) V. Rendiconti del Circ. Mat. di Palermo, T. II, dicembre 1888 e T. XIV, dicembre 1899, e Annali di Matematica, S. III, T. IV, pag. 245.

infatti, per molteplici classi di serie di potenze di z, il coefficiente, considerato come funzione del suo indice x, ammette sviluppi in serie della forma (1) o (2).

A questo proposito mi sia concesso di rilevare una notevole affermazione fatta dal sig. E. Lindelöf in una recente occasione [1]: ed è che bene spesso, più dell'ordine di grandezza dei coefficienti di una serie di potenze, ha importanza, nello studio di tale serie, la forma sotto cui si presenta questo coefficiente come funzione dell'indice. Il sig. Lindelöf limita questa osservazione alle serie rappresentanti funzioni intere, ma la portata di essa mi sembra generale.

In questa prima Nota mi fermerò sulla questione della convergenza delle serie della forma (1) e (2), dandone la condizione con qualche maggiore precisione di quanto si faccia per solito e rilevando, da questa condizione, un fatto che mi sembra non sia stato per anco avvertito nella sua generalità, sebbene assai degno di considerazione.

1. Si consideri una serie della forma

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n \frac{x(x+1)\dots(x+n-1)}{y(y+1)\dots(y+n-1)}$$

dove $c_0, c_1, \dots c_n, \dots$ è una successione qualsivoglia di numeri reali o complessi, ed x, y sono due variabili complesse. Si formi la successione

$$\frac{\log|c_n|}{\log n} \tag{4}$$

e sia k il suo massimo limite [2]; k è un numero reale finito od infinito. Indicando con $R(a)$ la parte reale di a, escludendo per x ed y valori interi negativi, e prendendo

$$R(x) < R(y) - k - 1, \tag{5}$$

la serie (3) è assolutamente convergente.

[1] Comptes Rendus, T. CXXXIII, 30 décembre 1901.

[2] Intendo con ciò quel numero che il Cauchy chiamava *la plus grande des limites*. Esso coincide col massimo dell'insieme derivato di (4), tranne il caso in cui i numeri di (4) hanno un massimo m non appartenente all'insieme derivato il quale si presenti infinite volte nella successione stessa: in tale caso è questo numero m che va preso come massimo limite. (V. Hadamard, *la Série de Taylor*, Paris, C. Naud, 1901, pag. 15). È da notare come la successione (4) si presenti (id., ibid., pag. 45) nello studio di una serie di Taylor sulla sua circonferenza di convergenza.

Infatti, verificata la (5), si potrà determinare un numero ε positivo abbastanza piccolo perchè sia anche

$$\text{(5')} \qquad \mathrm{R}(x) < \mathrm{R}(y) - k - 1 - \varepsilon .$$

Ora, da un valore dell'indice n in poi, segue, dall'essere k il massimo limite di (4), che è

$$|c_n| < n^{k+\varepsilon} .$$

Inoltre, dalla teoria della funzione Γ segue che

$$\lim_{n=\infty} \frac{x(x+1)\ldots(x+n-1)}{n!\, n^{x-1}} = \frac{1}{\Gamma(x)} ,$$

onde risulta che, essendo m un numero positivo finito, si ha

$$\left| \frac{x(x+1)\ldots(x+n-1)}{y(y+1)\ldots(y+n-1)} \right| < m n^{\mathrm{R}(x-y)} .$$

Ne viene

$$\left| c_n \frac{x(x+1)\ldots(x+n-1)}{y(y+1)\ldots(y+n-1)} \right| < m n^{\mathrm{R}(x-y)+k+\varepsilon} ,$$

e poichè, per la (5'), l'esponente di n è minore di -1, la serie (3) è assolutamente convergente.

Prendendo invece

$$\text{(6)} \qquad \mathrm{R}(x) > \mathrm{R}(y) - k ,$$

la serie (3) è divergente. Infatti, per essere k il massimo limite di (4), per infiniti valori di n si ha

$$|c_n| > n^{k-\varepsilon'} ,$$

dove ε' si è preso abbastanza piccolo perchè sia anche

$$\mathrm{R}(x) > \mathrm{R}(y) - k + \varepsilon' ,$$

E poichè, essendo m' un numero positivo finito e non nullo, si ha, per la formula citata della teoria della funzione Γ, che è per i detti valori di n:

$$\left| c_n \frac{x(x+1)\ldots(x+n-1)}{y(y+1)\ldots(y+n-1)} \right| > m' n^{\mathrm{R}(x-y)+k-\varepsilon'}$$

dove l'esponente di n è positivo, ne viene che infiniti termini della (3) hanno il modulo superiore ai numeri di un sistema crescente indefinitamente, e quindi la serie stessa è divergente.

2. Supposto fissato y, risulta dal teorema precedente che la serie (3) è convergente assolutamente ed uniformemente rispetto ad x, a sinistra della parallela all'asse immaginario condotta per il punto $x = y - k - 1$, ed è divergente a destra della parallela condotta per il punto $x = y - k$. Fra queste due parallele è compresa una striscia, che si può chiamare striscia neutra; il teorema del numero precedente non c'insegna quale sia il comportamento della (3) per i valori della x compresi entro quella striscia. Ma assoggettando i coefficienti c_n a qualche altra condizione, anche se assai poco restrittiva; p. es., supponendo che sia

$$\frac{c_{n+1}}{c_n} = 1 + \frac{k + ih}{n} + \frac{\varepsilon_n}{n}, \tag{7}$$

dove ε_n va a zero con $n = \infty$ e k, h sono numeri reali, il primo dei quali, come è facile vedere, non differisce dal massimo limite di $\frac{\log|c_n|}{\log n}$, si può dire qualche cosa di più circa al comportamento delle (3) quando x è preso entro alla striscia neutra. Infatti, posto

$$u_n = c_n \frac{x(x+1)\ldots(x+n-1)}{y(y+1)\ldots(y+n-1)},$$

viene

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = 1 + \frac{k + ih + x - y}{n} + \frac{\varepsilon'_n}{n},$$

e quindi, prendendo i moduli:

$$\left|\frac{u_{n+1}}{u_n}\right| = 1 + \frac{k + \mathrm{R}(x-y)}{n} + \frac{\varepsilon''_n}{n},$$

dove $\varepsilon'_n, \varepsilon''_n$ vanno a zero per $n = \infty$. Ne viene che se è

$$\mathrm{R}(x-y) + k < 0,$$

cioè se si prende x a sinistra della parallela all'asse immaginario condotta per $y - k$, i termini della serie (3) vanno decrescendo in valore assoluto e tendendo a zero. Ciò accade quindi anche nella striscia neutra, oltrecchè nel campo di convergenza, permettendoci in conseguenza di dare facilmente condizioni di convergenza valide in codesta striscia; soltanto, mentre nel campo di convergenza definito da

$$\mathrm{R}(x) - \mathrm{R}(y) < -k - 1$$

la convergenza è assoluta, nella striscia neutra la serie, se convergente, lo è

solo semplicemente, come mostra l'applicazione del noto criterio di Raabe.

Ad esempio, ogni serie trigonometrica della forma

$$\Sigma c_n \frac{x(x+1)\dots(x+n-1)}{y(y+1)\dots(y+n-1)} \cos n\theta,$$

in cui le c_n soddisfano alla condizione (7), è convergente semplicemente (1) per ogni valore di x preso nella striscia neutra e per θ diverso da un multiplo di 2π.

La nota proposizione sulla serie binomiale

$$\Sigma \frac{x(x+1)\dots(x+n-1)}{n!} z^n$$

per $|z| = 1$ si deduce facilmente da quanto precede.

3. Le considerazioni precedenti conducono a dividere le serie della forma (3) in tre classi.

Una prima classe è costituita da quelle serie per cui è

$$\lim_{n=\infty} \frac{\log |c_n|}{\log n} = -\infty.$$

Esse sono assolutamente convergenti per tutte le coppie di valori di x e di y. In particolare, appartengono alla detta classe tutte le serie (3) per le quali la successione delle c_n è tale che $\Sigma c_n z^n$ converga in un cerchio di raggio maggiore dell'unità.

Alla seconda classe apparterranno quelle serie per le quali k ha un valore finito. Per ogni valore $\bar{y}$ assegnato ad y, esiste per queste serie, nel piano della variabile x, un campo di convergenza (assoluta), un campo di divergenza, ed una striscia neutra in cui può accadere, in casi estesi, che la serie converga semplicemente. Queste tre regioni sono rispettivamente caratterizzate da

$$\begin{aligned} &R(x) < R(\bar{y}) - k - 1, \\ &R(x) > R(\bar{y}) - k, \\ &R(\bar{y}) - k - 1 < R(x) < R(\bar{y}) - k. \end{aligned}$$

Infine, formano la terza classe quelle serie per cui si ha $k = +\infty$. Esse sono divergenti per tutti i valori di x e di y. Questo caso si presenta, in

(1) Per un noto teorema; v. p. es. Picard, *Traité d'Analyse*, 2me édition, T. I, pag. 251.

particolare, quando la successione c_n è tale che la serie $\Sigma c_n z^n$ abbia un raggio di convergenza inferiore ad uno.

4. Ad ogni successione data

$$c_0 , c_1 , c_2 , \dots c_n , \dots$$

si può fare corrispondere una serie di potenze $\Sigma c_n x^n$, e ad ogni proprietà della successione corrisponde una proprietà per la funzione analitica definita dalla serie (1). Fra queste proprietà, la prima e la più elementare riguarda il cerchio in cui converge la serie di potenze; la sua determinazione è fondata sul più elementare dei criterî di convergenza, quello che considera il massimo limite di $\sqrt[n]{|c_n|}$. A tutte le successioni per le quali questo massimo limite è il medesimo, corrispondono serie di potenze aventi il medesimo raggio di convergenza. Se ora alle potenze si sostituiscono fattoriali; se, per es., nelle serie di potenze aventi l'unità come raggio di convergenza, si sostituisce ad x^n il fattoriale

$$\frac{x(x-1)\dots(x-n+1)}{n!} ,$$

i campi di convergenza vengono a distinguersi; le serie di fattoriali convergono in aree diverse, le quali vengono a dipendere da un criterio di convergenza più discriminativo del precedente, cioè da quello fondato sulla considerazione del massimo limite di $\frac{\log|c_n|}{\log n}$.

La sostituzione dei fattoriali alle potenze nelle serie $\Sigma c_n z^n$ produce dunque, per così dire, una dilatazione nell'insieme di quelle che hanno uno stesso cerchio di convergenza. Un'altra dilatazione si produce, per fatto di quella sostituzione, nel limite fra la regione di convergenza e quella di divergenza; mentre infatti questo limite, nelle serie di potenze, è costituito semplicemente dalla circonferenza di convergenza, esso si dilata, nelle serie di fattoriali, in una striscia compresa fra due parallele all'asse immaginario, quella che abbiamo chiamata striscia neutra.

(1) È noto dai lavori di Borel, Le Roy ed altri, come anche alle serie di potenze costantemente divergenti si possa fare corrispondere una funzione analitica determinata.

Meccanica. — *Sul principio delle immagini di lord Kelvin e le equazioni dell'elasticità.* Nota del Corrisp. C. SOMIGLIANA.

Non credo sia stato finora osservato che il principio delle immagini di lord Kelvin può essere esteso alle equazioni della elasticità, e conduce, sotto certe condizioni, e in certi casi, alla loro integrazione in campi limitati da piani, analoghi a quelli nei quali esso porta alla soluzione del problema di Dirichlet. Però le condizioni al contorno, che conviene supporre conosciute, non sono quelle che più ordinariamente si considerano, cioè le componenti degli spostamenti o quelle delle forze superficiali esterne, ma parte delle une e parte delle altre, cioè due delle componenti di spostamento ed una di pressione o viceversa. Questi problemi, del resto, vengono di solito considerati come di natura più complessa dei precedenti.

1. Supponiamo che il mezzo elastico, che si considera, sia cristallino ed ammetta il piano $z = 0$ come piano di simmetria. Le considerazioni che seguono sono valide per tutti i mezzi cristallini che godono di questa proprietà, in particolare quindi anche pei mezzi isotropi, e per quelli incompletamente isotropi, che hanno un asse d'isotropia parallelo all'asse delle z.

Il potenziale elastico, quando il piano $z = 0$ è di simmetria, ha la forma

$$\begin{aligned} 2\Pi = {} & c_{11}\,x^2{}_x + c_{22}\,y^2{}_y + c_{33}\,z^2{}_z + 2c_{23}\,y_y\,z_z + 2c_{31}\,z_z\,x_x + 2c_{12}\,x_x\,y_y \\ & + c_{44}\,y^2{}_z + c_{55}\,z^2{}_x + 2c_{54}\,y_z\,z_x \\ & + 2x_y(c_{16}\,x_x + c_{26}\,y_y + c_{36}\,z_z) + c_{66}\,x^2{}_y \end{aligned}$$

e quindi per le componenti di pressione si ha

$$(1)\qquad \begin{cases} -\mathrm{X}_x = c_{11}\,x_x + c_{12}\,y_y + c_{13}\,z_z + c_{16}\,x_y \\ -\mathrm{Y}_y = c_{21}\,x_x + c_{22}\,y_y + c_{23}\,z_z + c_{26}\,x_y \\ -\mathrm{Z}_z = c_{31}\,x_x + c_{32}\,y_y + c_{33}\,z_z + c_{36}\,x_y \\ -\mathrm{Y}_z = c_{44}\,y_z + c_{45}\,z_x \\ -\mathrm{Z}_x = c_{54}\,y_z + c_{55}\,z_x \\ -\mathrm{X}_y = c_{16}\,x_z + c_{26}\,y_y + c_{36}\,z_z + c_{66}\,x_y \end{cases}$$

e le equazioni dell'equilibrio, supposte nulle le forze di massa, sono, come è notissimo,

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathrm{X}_x}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathrm{X}_y}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathrm{X}_z}{\partial z} = 0 \\ \dfrac{\partial \mathrm{Y}_x}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathrm{Y}_y}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathrm{Y}_z}{\partial z} = 0 \\ \dfrac{\partial \mathrm{Z}_x}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathrm{Z}_y}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathrm{Z}_z}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

Se ora noi facciamo la seguente trasformazione

$$\begin{aligned} u' &= u & x' &= x \\ v' &= v & y' &= y \\ w' &= -w & z' &= -z \end{aligned}$$

le equazioni (2), a cagione della proprietà di simmetria ammessa, si mutano nelle equazioni formate colle u', v', w', x', y', z' in modo identico a quello con cui le (2) sono formate colle u, v, w, x, y, z. Noi possiamo interpretare questa proprietà anche dicendo: *Se tre funzioni*

$$u = u(x, y, z) \quad v = v(x, y, z) \quad w = w(x, y, z)$$

sono integrali delle equazioni (2), *anche le funzioni*

$$\overline{u} = u(x, y, -z) \quad \overline{v} = v(x, y, -z) \quad \overline{w} = -w(x, y, -z)$$

godono della stessa proprietà.

Cerchiamo ora quali relazioni passano fra le componenti L, M, N delle forze superficiali che mantengono in equilibrio il corpo quando in esso avviene la deformazione u, v, w, e le analoghe $\overline{\mathrm{L}}, \overline{\mathrm{M}}, \overline{\mathrm{N}}$ che adempiono lo stesso ufficio quando nel corpo si ha la deformazione $\overline{u}, \overline{v}, \overline{w}$. Per le L, M, N si ha

$$\begin{aligned} \mathrm{L} &= \mathrm{X}_x \cos(nx) + \mathrm{X}_y \cos(ny) + \mathrm{X}_z \cos(nz) \\ \mathrm{M} &= \mathrm{Y}_x \cos(nx) + \mathrm{Y}_y \cos(ny) + \mathrm{Y}_z \cos(nz) \\ \mathrm{N} &= \mathrm{Z}_x \cos(nx) + \mathrm{Z}_y \cos(ny) + \mathrm{Z}_z \cos(nz) \end{aligned} \qquad 2')$$

ove n indica la normale diretta verso l'interno del corpo, e per avere le $\overline{\mathrm{L}}, \overline{\mathrm{M}}, \overline{\mathrm{N}}$ dovremo costruire le espressioni analoghe a quelle dei secondi membri formate colle

$$-\overline{\mathrm{X}}_x = c_{11}\overline{x}_x + c_{12}\overline{x}_y + c_{13}\overline{z}_z + c_{16}\overline{x}_y \qquad \overline{1})$$

. . . . . .

In generale quindi non è possibile avere relazioni semplici fra i due sistemi di forze superficiali, se il corpo che si considera ha una forma qualsiasi. Però se esso è limitato dal piano $z = 0$, e formato ad es. dello spazio indefinito che si trova dalla banda positiva di questo piano, tali relazioni si riducono semplicissime.

Infatti se data una funzione $f = f(x, y, z)$, noi formiamo la funzione

$$\mathrm{F} = f(x, y, -z)$$

è facile vedere che, per $z = 0$, sono soddisfatte le seguenti relazioni

$$f = \mathrm{F}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial x} \qquad \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial y} \qquad \frac{\partial f}{\partial z} = -\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial z}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \mathrm{F}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 \mathrm{F}}{\partial x\, \partial z} = -\frac{\partial^2 \mathrm{F}}{\partial x\, \partial z}, \quad \ldots \quad \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

e quindi, ricordando le espressioni delle componenti di deformazione, si trova subito che, per $z = 0$, sono soddisfatte le relazioni:

$$\bar{x}_x = x_x \quad \bar{y}_y = y_y \quad \bar{z}_z = z_z$$
$$\bar{y}_z = -y_z \quad \bar{z}_x = -z_x \quad \bar{x}_y = x_y$$

e quindi a cagione delle (1) anche le seguenti:

$$\bar{X}_x = X_x \quad \bar{Y}_y = Y_y \quad \bar{Z}_z = Z_z$$
$$\bar{Y}_z = -Y_z \quad \bar{Z}_x = -Z_x \quad \bar{X}_y = X_y$$

Ora nel caso in cui la superficie che limita il corpo è il piano $z = 0$, si ha

$$\cos(nx) = 0 \quad \cos(ny) = 0 \quad \cos(nz) = 1$$

quindi, osservando le (2′) (Ī), concludiamo subito che si hanno le relazioni

$$\bar{L} = -L \quad \bar{M} = -M \quad \bar{N} = N$$

Riassumendo possiamo dire:

Si abbia un corpo limitato dal piano $z = 0$, *e la cui struttura cristallina ammetta come piani di simmetria i piani a questo paralleli, e siano*

$$u(x, y, z) \ , \ v(x, y, z) \ , \ w(x, y, z)$$
$$L \quad , \quad M \quad , \quad N$$

gli spostamenti e le corrispondenti forze superficiali che determinano una speciale deformazione elastica del corpo. Il corpo stesso rimarrà ancora in equilibrio, quando in esso avvengono gli spostamenti

$$u(x, y, -z) \ , \ v(x, y, -z) \ , \ -w(x, y, -z)$$

mentre alla superficie sono applicate forze le cui componenti sono

$$-L \ , -M \ , N.$$

Noi diremo che le due terne integrali u, v, w e $\bar{u}$, $\bar{v}$, $\bar{w}$ si ottengono l'una dall'altra *per riflessione* sul piano $z = 0$.

Questo teorema ha, rispetto alle equazioni dell'elasticità considerate, lo stesso valore che il principio delle immagini rispetto all'equazione di Laplace. Vediamo come.

2. Dato un sistema qualsiasi di integrali u, v, w delle equazioni dell'equilibrio considerate, corrispondenti alle forze superficiali L, M, N, poniamo

(3) $$u_1 = u - \bar{u} \quad v_1 = v - \bar{v} \quad w_1 = w - \bar{w}$$

Le u_1, v_1, w_1 costituiranno una nuova terna integrale delle equazioni d'equilibrio, la quale sul piano $z = 0$ soddisferà alle condizioni

$$u_1 = 0 \quad v_1 = 0 \quad N_1 = 0, \tag{4}$$

se chiamiamo L_1, M_1, N_1 le componenti delle forze che applicate sul piano $z = 0$ producono gli spostamenti u_1, v_1, w_1.

Analogamente otterremo una nuova terna integrale ponendo

$$u_2 = u + \bar{u} \quad v_2 = v + \bar{v} \quad w_2 = w + \bar{w} \tag{3'}$$

per la quale invece avremo sul piano $z = 0$

$$w_2 = 0 \quad L_2 = 0 \quad M_2 = 0 \tag{4'}$$

Data dunque una terna integrale qualsiasi, possiamo subito dedurne due altre le quali soddisfano alle condizioni che, sul piano $z = 0$, sono nulle le due componenti tangenziali dello spostamento e la componente normale della pressione superficiale, o viceversa sono nulle le due componenti tangenziali della pressione e la componente normale dello spostamento.

Supponiamo che le u, v, w siano regolari in tutto lo spazio $z \geq 0$, all'infuori che in un punto (a, b, c), e siano omogenee di grado -1 nelle variabili $x - a$, $y - b$, $z - c$. La esistenza di tali integrali in generale per le equazioni della elasticità è stata dimostrata in un lavoro recente (*Acta mathematica*, 23, 1900) quantunque si presentino delle difficoltà ad ottenerne espressioni semplici mediante i coefficienti delle equazioni d'equilibrio. Nel caso della isotropia soddisfanno alle condizioni suddette gli spostamenti che si ottengono prendendo per terna di funzioni generatrici due costanti e la funzione

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}.$$

Sono gli integrali che hanno per le equazioni dell'isotropia lo stesso ufficio che il potenziale newtoniano elementare $\frac{1}{r}$ ha per l'equazione di Laplace, e mi hanno servito altre volte per trovare le formole che, per le equazioni della elasticità, sono equivalenti a quella di Green.

Per spostamenti di tal fatta le componenti delle pressioni interne risulteranno regolari in tutto lo spazio $z \geq 0$, eccetto che nel punto (a, b, c) e saranno funzioni omogenee di grado -2. Inoltre le funzioni $\bar{u}$, $\bar{v}$, $\bar{w}$ corrispondenti avranno al pari delle u, v, w un solo punto di singolarità, ma questo sarà nel punto $x = a$, $y = b$, $z = -c$, e quindi esterno dal campo $z \geq 0$. Perciò anche gli spostamenti u_1, v_1, w_1 e u_2, v_2, w_2 definiti dalle (3) (3') saranno omogenei di grado -1, con un solo punto isolato di singolarità in (a, b, c), e le pressioni ad essi corrispondenti saranno funzioni omogenee di grado -2.

Ciò posto, supponiamo che sulla superficie $z = 0$ del corpo dato siano applicate delle forze L, M, N, e indichiamo con u, v, w le componenti degli spostamenti prodotti. Noi potremo applicare il teorema di Betti alle due terne di integrali

$$\begin{matrix} u & v & w \\ \mathrm{L} & \mathrm{M} & \mathrm{N} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mathrm{L}_1 & \mathrm{M}_1 & \mathrm{N}_1 \end{matrix}$$

purchè dal campo $z \geq 0$ venga escluso il punto (a, b, c) mediante una piccola sfera σ avente il centro in esso. Avremo, ricordando le (4), e indicando con s la superficie limite del corpo,

$$\int_s (u\mathrm{L}_1 + v\mathrm{M}_1)\, s - \int_s w_1 \mathrm{N} ds = \int_\sigma (u\mathrm{L}_1^{(\sigma)} + v\mathrm{M}_1^{(\sigma)} + w\mathrm{N}_1^{(\sigma)})\, d\sigma$$

$$- \int_\sigma (u_1\mathrm{L}^{(\sigma)} + v_1\mathrm{M}^{(\sigma)} + w_1\mathrm{N}^{(\sigma)})\, d\sigma$$

dove con $\mathrm{L}_1^{(\sigma)}$ $\mathrm{M}_1^{(\sigma)}$ $\mathrm{N}_1^{(\sigma)}$ indichiamo le componenti delle forze che conviene applicare sulla superficie σ, onde mantenere l'equilibrio, quando è soppressa questa parte del corpo, mentre si ha la deformazione u_1, v_1, w_1; ed $\mathrm{L}^{(\sigma)}$, $\mathrm{M}^{(\sigma)}$, $\mathrm{N}^{(\sigma)}$ hanno un significato analogo riguardo alla deformazione u, v, w.

Ora se noi supponiamo che il raggio ϱ della sfera σ divenga piccolissimo, a cagione del modo di comportarsi delle u_1 v_1 w_1 in (a, b, c) si ha

$$\lim_{\varrho=0} \int_\sigma (u_1\mathrm{L}^{(\sigma)} + v_1\mathrm{M}^{(\sigma)} + w_1\mathrm{N}^{(\sigma)})\, d\sigma = 0$$

mentre l'altro integrale del secondo membro tende ad una funzione lineare a coefficienti costanti dei valori U, V, W delle funzioni u, v, w nel punto a, b, c. Indicando k_1, k_2, k_3 i coefficienti di questa funzione lineare, troviamo

$$(5) \qquad k_1\mathrm{U} + k_2\mathrm{V} + k_3\mathrm{W} = \int_s (u\mathrm{L}_1 + v\mathrm{M}_1)\, ds - \int_s w_1 \mathrm{N} ds.$$

Noi non vogliamo entrare qui nei particolari del calcolo, per il caso delle equazioni generali che abbiamo considerato. Osserveremo solo che stabilite tre formole analoghe alla precedente, in cui le funzioni lineari dei primi membri siano indipendenti fra loro, risulta risoluto il seguente problema:

Determinare la deformazione prodotta in un corpo indefinito, limitato da un piano, e cristallizzato in modo che siano piani di simmetria i piani paralleli alla superficie limite, quando su questa superficie sono date le componenti tangenziali degli spostamenti e la componente normale delle pressioni esterne.

Una formola analoga alla (5) si può trovare considerando invece degli spostamenti u_1, v_1, w_1 gli altri già considerati u_2, v_2, w_2. Tenendo conto delle (4′) si troverebbe

$$(5') \qquad k_1\mathrm{U} + k_2\mathrm{V} + k_3\mathrm{W} = \int_s \mathrm{N}_2 w ds - \int_s (\mathrm{L}u_2 + \mathrm{M}v_2)\, ds$$

e si arriverebbe alla soluzione del problema precedente, quando alla superficie si conoscono *le componenti normali degli spostamenti e le componenti tangenziali delle pressioni.*

Nel caso della isotropia il calcolo ora indicato è semplicissimo. Possiamo prendere, per quanto si è già detto,

$$u' = (\beta^2 - \alpha^2)\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{2\alpha^2}{r}$$
$$v' = (\beta^2 - \alpha^2)\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial y}$$
$$w' = (\beta^2 - \alpha^2)\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial z}$$

(ove α, β indicano le due velocità di propagazione delle onde piane); e, coi calcoli stessi che servono alla determinazione delle formole analoghe a quella di Green, si trova al posto delle (5) (5′)

$$8\pi\alpha^2\beta^2 U = \int_s (uL_1 + vM_1)\,ds - \int_s w_1 N\,ds$$
$$8\pi\alpha^2\beta^2 U = \int_s N_2 w\,ds - \int_s (Lu_2 + MN_2)\,ds$$

Le altre formole per la determinazione di V, W nei due casi si possono dedurre facilmente da queste con sostituzioni circolari. Le espressioni effettive delle $L_1, M_1, N_2, \ldots$ si possono costruire in forma esplicita mediante le formole date in due miei lavori: *Sulle equazioni della elasticità* (Annali di Matematica, 1889) e *Sopra gli integrali delle equazioni della isotropia elastica* (Nuovo Cimento, 1894).

Il problema ora considerato, nel caso della isotropia, fu risoluto la prima volta da Boussinesq (Comptes Rendus, T. CVI, 1888) e ristudiato poi da Cerruti e Marcolongo. I loro metodi di integrazione sono però assai meno semplici di quello ora esposto.

3. Supponiamo ora che il corpo che si deforma, ammetta due piani ortogonali di simmetria elastica, che supporremo siano i piani $x = 0$, $y = 0$. Se allora $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$ rappresentano una terna di componenti di spostamento soddisfacenti alle equazioni di equilibrio, noi, applicando successivamente il teorema dimostrato nel § 1, potremo dedurne altre tre terne, che godono della stessa proprietà. Difatti le equazioni d'equilibrio in questo caso rientrano in se stesse tanto per una riflessione sul piano $x = 0$ che sul piano $y = 0$. Per semplicità di scrittura introdurremo la notazione $\bar{\alpha} = -\alpha$; e allora i quattro sistemi d'integrali si potranno scrivere nel modo seguente:

$$(6)\quad \begin{cases} u_1 = u(x, y, z) & u_2 = \overline{u}(\overline{x}, y, z) \\ v_1 = v(x, y, z) & v_2 = v(\overline{x}, y, z) \\ w_1 = w(x, y, z) & w_2 = w(\overline{x}, y, z) \\ u_3 = \overline{u}(\overline{x}, \overline{y}, z) & u_4 = u(x, \overline{y}, z) \\ v_3 = \overline{v}(\overline{x}, \overline{y}, z) & v_4 = \overline{v}(x, \overline{y}, z) \\ w_3 = w(\overline{x}, \overline{y}, z) & w_4 = w(x, \overline{y}, z) \end{cases}$$

Questi quattro sistemi di integrali *costituiscono un gruppo*, in quanto sono tutti e soli quelli che si possono ottenere da uno qualunque di essi per riflessione sui due piani $x = 0$, $y = 0$. Se poi supponiamo che il primitivo sistema abbia un punto d'infinito isolato d'ordine -1, gli altri tre ammetteranno una singolarità analoga rispettivamente nei punti immagini di questo punto rispetto ai piani $x = 0$, $y = 0$, e quindi una combinazione lineare qualsiasi di quei quattro sistemi, darà un nuovo sistema integrale, avente una singolarità di tal fatta in ciascuno dei quattro angoli determinati dai piani $x = 0$, $y = 0$. Perciò, mediante questo gruppo d'integrali è possibile risolvere, rispetto al diedro solido rettangolo limitato dai mezzi piani positivi $x = 0$, $y = 0$, problemi di equilibrio elastico analoghi a quelli considerati nel paragrafo precedente per un solido limitato da un piano. Ma per vedere quali siano le condizioni alla superficie che debbono essere conosciute in questo caso, è necessario prima stabilire le relazioni che si verificano fra gli spostamenti e fra le pressioni dei sistemi (6), sui piani $x = 0$, $y = 0$.

Queste relazioni si trovano assai facilmente applicando il teorema fondamentale del § 1. Noi le scriveremo senz'altro, indicando in generale con L_i, M_i, N_i le componenti secondo gli assi delle x, y, z delle pressioni che conviene supporre applicate in superficie per mantenere l'equilibrio, quando avviene la deformazione u_i, v_i, w_i. Si trova così:

per $x = 0$:

$$(7)\quad \begin{cases} u_1 = \overline{u}_2 & u_3 = \overline{u}_4 & L_1 = L_2 & L_3 = L_4 \\ v_1 = v_2 & v_3 = v_4 & M_1 = \overline{M}_2 & M_3 = \overline{M}_4 \\ w_1 = w_2 & w_3 = w_4 & N_1 = \overline{N}_2 & N_3 = \overline{N}_4 \end{cases}$$

per $y = 0$:

$$(7')\quad \begin{cases} u_2 = u_3 & u_1 = u_4 & L_2 = \overline{L}_3 & L_1 = \overline{L}_4 \\ v_2 = \overline{v}_3 & v_1 = \overline{v}_4 & M_2 = M_3 & M_1 = M_4 \\ w_2 = w_3 & w_1 = w_4 & N_2 = \overline{N}_3 & N_1 = \overline{N}_4 \end{cases}$$

Consideriamo ora gli spostamenti

$$(8)\quad \begin{cases} u' = u_1 - u_2 + u_3 - u_4 \\ v' = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \\ w' = w_1 - w_2 + w_3 - w_4 \end{cases}$$

Dalle relazioni precedenti (7) (7′) risulta subito che noi avremo

per $x = 0$: $\quad L' = 0 \ , \ v' = 0 \ , \ w' = 0$

per $y = 0$: $\quad u' = 0 \ , \ M' = 0 \ , \ w' = 0$

Siano ora

u	v	w		u'	v'	w'
L	M	N		L′	M′	N′

due terne di spostamenti e le relative forze superficiali per cui si ha equilibrio elastico nel diedro solido cristallino considerato. Applicando il teorema di Betti e indicando con s_1 il mezzo piano positivo $x = 0$, con s_2 il mezzo piano positivo $y = 0$, avremo in generale:

$$\int_{s_1} (uL' + vM' + wN')\, ds_1 + \int_{s_2} (uL' + vM' + wN')\, ds_2$$
$$- \int_{s_1} (u'L + v'M + w'N)\, ds_1 - \int_{s_2} (u'L + v'M + w'N)\, ds_2 = 0.$$

Ma se gli spostamenti u' , v' , w' coincidono con quelli indicati con queste notazioni nelle (8), nel secondo membro, invece dello zero, avremo una funzione lineare dei valori delle u , v , w nel punto di singolarità per u' , v' , w' compreso nel diedro positivo e la somma di integrali del primo membro si ridurrà a contenere sei soli termini; avremo cioè

$$\int_{s_1} (vM' + wN' - u'L)\, ds_1 + \int_{s_2} (uL' - v'M + wN')\, ds_2$$
$$= k_1 U + k_2 V + k_3 W.$$

Nel caso della isotropia nel secondo membro si avrebbe

$$8\pi\alpha^2\beta^2 U .$$

Mediante questa formola e le altre due analoghe che in generale si possono stabilire, si può ritenere risoluto *il problema della deformazione del diedro retto, solido, isotropo, oppure cristallizzato in modo che i piani paralleli alle faccie siano piani di simmetria, quando sopra una delle faccie*, $x = 0$, *sono date le componenti*

$$L , v , w$$

e sopra l'altra, $y = 0$, *le componenti*

$$u , M , w .$$

cioè su entrambe le faccie del diedro la componente normale delle forze esterne e le componenti tangenziali degli spostamenti.

Poniamo ora

$$u'' = u_1 + u_2 + u_3 + u_4$$
$$v'' = v_1 + v_2 + v_3 + v_4$$
$$w'' = w_1 + w_2 + w_3 + w_4 .$$

Dalle (7) (7′) risulta immediatamente che sulle faccie del diedro già considerato si hanno le seguenti relazioni:

$$\text{per } x = 0 : u'' = 0 \ , \ \mathrm{M}'' = 0 \ , \ \mathrm{N}'' = 0$$
$$\text{per } y = 0 : \mathrm{L}'' = 0 \ , \ v'' = 0 \ , \ \mathrm{N}'' = 0 .$$

Di qui, ripetendo le considerazioni del caso precedente, e coll'applicazione del teorema del Betti, risulta che mediante questi integrali u'', v'', w'' si può risolvere il problema dell'equilibrio del diedro solido già considerato quando sulla faccia $x = 0$ sono date le componenti

$$u \ , \ \mathrm{M} \ , \ \mathrm{N}$$

e sulla faccia $y = 0$ le componenti

$$\mathrm{L} \ , \ v \ , \ \mathrm{N}$$

cioè *su tutta la superficie del diedro la componente normale degli spostamenti, e le componenti tangenziali delle forze.*

Questi due problemi, che possiamo dire correlativi, corrispondono perfettamente ai due problemi risoluti dal Boussinesq nel caso del solido limitato da un piano, e dei quali già abbiamo fatto cenno. Ma nel caso del diedro esistono altri due problemi analoghi, che non hanno i loro corrispondenti nel caso del piano; quando cioè sopra una faccia è data la componente normale delle forze e le tangenziali degli spostamenti, e sull'altra invece la componente normale degli spostamenti e le tangenziali delle forze. Anche questi due problemi possono essere risoluti col nostro metodo. Basta porre

$$u''' = u_1 - u_2 - u_3 + u_4$$
$$v''' = v_1 - v_2 - v_3 + v_4$$
$$w''' = w_1 - w_2 - w_3 + w_4$$

Dalle (7) (7′) risulta subito che si ha:

$$\text{per } x = 0 : \mathrm{L}''' = 0 \ , \ v''' = 0 \ , \ w''' = 0$$
$$\text{per } y = 0 : \mathrm{L}''' = 0 \ , \ v''' = 0 \ , \ \mathrm{N}''' = 0 .$$

Quindi mediante gli integrali u''', v''', w''' possiamo risolvere il problema dell'equilibrio *quando sulla faccia* $x = 0$ *sono date le componenti* v, w *dello spostamento tangenziale e la componente normale* L *delle forze, mentre*

sulla faccia $y = 0$ *le componenti* L, N *della forza tangenziale e la componente normale* v *degli spostamenti.*

Il problema correlativo si risolve ponendo

$$u^{IV} = u_1 + u_2 - u_3 - u_4$$
$$v^{IV} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4$$
$$w^{IV} = w_1 + w_2 - w_3 - w_4.$$

Si ha infatti dalle (7) (7′):

$$\text{per } x = 0 : u^{IV} = 0 \ , \ M^{IV} = 0 \ , \ N^{IV} = 0$$
$$\text{per } y = 0 : u^{IV} = 0 \ , \ M^{IV} = 0 \ , \ w^{IV} = 0.$$

Quindi si risolverà il problema dell'equilibrio *quando sulla faccia* $x = 0$ *si conosce la componente normale* u *degli spostamenti, e le componenti* M, N *della forza tangenziale; e sulla faccia* $y = 0$ *la componente normale* M *delle forze e le componenti* u, w *degli spostamenti tangenziali.*

È facile vedere che le considerazioni precedenti sono estendibili al caso di un triedro trirettangolo solido, quando i piani paralleli alle sue faccie sono piani di simmetria elastica, il caso cioè dei cristalli del sistema rombico. A tale scopo basterebbe costruire il gruppo di otto terne di integrali che si ottiene dal gruppo (6) con una riflessione sul piano $z = 0$.

Noi non svilupperemo, per ora, i risultati, a cui così si può arrivare; i quali sono facilmente prevedibili e nulla ci apprenderebbero di nuovo circa il metodo di integrazione studiato. Ci basta aver mostrato con alcuni esempî come mediante il principio delle immagini ed il concetto di *gruppo di integrali* delle equazioni d'equilibrio, possa essere di molto aumentata la serie, finora assai limitata, dei problemi di statica elastica, di cui può assegnarsi la soluzione generale in termini finiti.

Mi è grato ricordare che fui condotto ad occuparmi dei problemi precedenti dalla lettura delle due Note del prof. Tedone, pubblicate nei Rendiconti del passato dicembre, riguardanti la deformazione del diedro e del trietro solido isotropo per dati spostamenti alla superficie.

Geologia. — *I terreni eocenici presso Bribir in Croazia* (1). Nota del Socio C. De Stefani e del dott. G. Dainelli.

Nel 1884 il Frauscher (2) determinò una piuttosto numerosa collezione di fossili di Kosavin, presso Bribir, in Croazia, raccolti dal signor Hire, e li riconobbe molto giustamente equivalenti al piano di Roncà, cioè all' Eocene

(1) La parte stratigrafica di questa Nota è del prof. C. De Stefani, la parte paleontologica del dottor G. Dainelli.

(2) C. F. Frauscher. *Die Eocän-Fauna von Kosavin nächst Bribir im kroatischen Küstenlande*, Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt. Wien, 1884, pag. 58.

medio, soggiungendo però che nuovi studî si richiedevano per ben determinare la esatta stratigrafia. Egli pertanto citava la seguente successione dall'alto al basso, come gli era stata comunicata dallo stesso signor Hire:

un conglomerato rossastro, ben saldo;
arenaria cenerognola con numerose *Nummulites*;
arenaria grigiastra ricca di fossili, ma che ne diviene priva alla base;
marne turchine;
calcare eocenico bianco giallognolo;
calcare cretaceo.

Il desiderio di rintracciare nelle ligniti del Vinodol, presso Bribir, nell'unico bacino pliocenico del versante adriatico orientale, che sarebbe stato paragonabile ai bacini lacustri del Pliocene italiano, i resti di mammiferi fossili, che il signor Wetzely, aveva trovato nel 1851, ci portò nei dintorni di Kosavin, presso Bribir, nella stessa località indicata da Franscher.

Questa località, come il Vinodol presso Novi, fa parte di un lunghissimo sinclinale, che, principiando per lo meno da Orehovica sulla Rečina, o Fiumara, presso Fiume, seguita appunto fino a Novi, e che comprende anche lo stesso golfo di Buccari-Porto Re. L'anticlinale che lo chiude all'esterno dalla parte del mare, interrotto dalla Fiumara di Fiume, dallo stretto marittimo o Vallone di Buccari, e dalla valle Dubracina verso Crkvenica, è costituito per intero da terreni cretacei, appartenenti in gran parte alla Creta superiore, con *Ostrea Johannae* Choffat, *Radiolites* ed altre bivalvi, e ad essi, specialmente dalla parte di terra, si sovrappongono i calcari dell'Eocene inferiore ad *Alveolina* ed a piccole *Nummulites* (calcare eocenico, bianco giallognolo, del Frauscher) soliti in tutta quanta la estensione della penisola Balcanica. Fra questi calcari ad *Alveolina* e le successive argille eoceniche, sono talora delle arenarie, nell'aspetto almeno identiche a quelle con *Nummulites perforata* di Arbe, di Veglia, e di altri luoghi.

I terreni calcarei cretacei, ma non sempre direttamente i calcari ad *Alveolina*, del resto abbastanza frequenti, occupano l'anticlinale successivo, ad Oriente. La presenza di terreni argillosi eocenici, assai più facilmente erodibili dei calcari, e che occupano il sinclinale, danno a questo la forma di una lunghissima valle longitudinale diretta da N.-O. a S.-E., interrotta però verso il mare nei luoghi sopra indicati. Delle parziali vallette longitudinali traversano con questa stessa direzione il sinclinale: gli spartiacque tra esse, cioè le loro porzioni più elevate, sono coperti da altre frane provenienti dai calcari cretacei ed eocenici, che nascondono il sottosuolo argilloso e che corrispondono al conglomerato rossastro di Frauscher.

Nel terreno cretaceo superiore, tra Selce, sul mare, e Bribir, notansi anche breccie marmoree, ceroidi, bianche, a cemento rossastro, simili ai marmi di Loparo e di Veglia e del Promontorio Garganico; i calcari intorno al bacino di Bribir, ed in parecchi altri punti del sinclinale, come morfologica-

mente scoscendono sovente a picco sopra l'Eocene, così stratigraficamente presentano spesso banchi strapiombanti e fin talora in piccola parte rovesciati sopra l'Eocene stesso. I paeselli della valle stanno appunto per lo più annidati al confine, tra i calcari cretacei, che s'alzano a picco, e i sottostanti banchi dell'Eocene, lievemente ondulati.

L'Eocene, che qua e là, sopre i calcari già detti, occupa il fondo del sinclinale, e nel quale furono trovati dal signor Hire i fossili presso Kosavin, è costituito da argille scure e da marne parimente scure, un poco più compatte, alternanti con un calcare simile al *colombino* toscano e con qualche strato di arenaria, in banchi poco inclinati, che formano colline lievemente ondulate, coperte di bella vegetazione, e qua e là nascoste da frane calcaree recentissime e da terra rossa. In queste argille furono trovati fossili specialmente sulla destra della valle presso al mulino sotto Podugrinac, e più ancora salendo sulla sinistra verso la strada di Kosavin; tali fossili sono assai perfettamente conservati, isolati, spersi; ma in certi punti molto abbondanti, comprese anche, cosa ben singolare, le *Nummulites* e le *Assilinae* in ottima conservazione; vi sono anche alcune rarissime ghiaie calcaree forate da Anellidi, e forse da Briozoi e Spongiari. Questa fauna, come si vedrà dall'elenco che facciamo seguire, è di tipo salmastro. Contrassegniamo con un asterisco le specie non indicate da Frauscher, e con un R quelle trovate anche a Roncà:

Tritonidea polygona Lamarck R.
**Natica patulina* Munier-Chalmas R.
Natica parisiensis D'Orbigny R.
**Rostellaria* n. sp.
Cerithium mutabile Lamarck.
Cerithium globulosum Deshayes R.
Cerithium crispum Defrance.
**Cerithium microstoma* Desh.
**Cerithium Bonellii* Deshayes.
**Cerithium* n. sp.
Potamides pentagonatum Schlotheim R.
Potamides calcaratum Brongniart R.
Potamides aculeatum Schlotheim R.
Potamides corrugatum Brongniart R.
Potamides baccatum Brongniart R.
Potamides lemniscatum Brongniart R.
**Turritella imbricataria* Lamarck R.
Melanatria vulcanica Schlotheim R.
**Melanatria undosa* Brongniart R.
**Melanatria* n. sp.

Oltre alle tre specie nuove, di *Rostellaria*, di *Cerithium* e di *Melanatria*, abbiamo ancora riconosciuto due nuove varietà delle specie *Natica parisiensis* D'Orbigny, e *Potamides pentagonatum* Schlotheim, e quattro differenti forme individuali, che si allontanano da quella tipica del *Potamides lemniscatum* Brongniart, dal quale però non abbiamo creduto di separarle nemmeno come semplici varietà. A tale elenco di fossili si aggiunga una **Crassatella*, riconoscibile pel cardine, ma sì mal conservata da rendere impossibile qualsiasi tentativo di determinazione; piccoli esemplari di Coralli, e infine frequenti individui di *Nummulites granulosa* D'Archiac,

Numinulites lucasana Defrance, ed *Assilina exponens* Sowerby. Facciamo seguire l'elenco delle specie indicate da Frauscher, e che noi non abbiamo riconosciute tra i nostri fossili di Bribir:

Auricula ovata Lamarck.
Auricula sp. n.
Conus scabriculus Brand.
Harpa mutica Lamarck.
Voluta digitalina Lamarck.
Voluta cithara Lamarck.
Murex cfr. *plicatilis* Deshayes.
Murex frondosus Lamarck.
Murex asper Brand.
Fusus subcarinatus Lamarck.
Fusus cfr. *muricinus* Deshayes.
Fusus polygonatus Brongniart.
Nassa semistriata Brac.
Buccinum cfr. *obtusum* Deshayes.
Buccinum decussatum Lamarck.
Buccinum cfr. *latum* Deshayes.
Buccinum cfr. *Desorii* Deshayes.
Buccinum n. sp.
Triton sp.
Cassidaria sp.
Rostellaria fissurella Lamarck.
Rostellaria cfr. *Lejeuni* Rouault.
Terebra Vulcani Brongniart.
Cerithium plicatum Brongniart.
Cerithium striatum Defrance.
Cerithium aff. *Defrancii* Deshayes.
Cerithium n. sp.
Ampullina Vulcani Brognniart.
Ampullina ponderosa Deshayes.
Natica canaliculata Deshayes.
Natica Heberti Deshayes.
Natica cfr. *Garnieri* Bayan.
Turritella carinifera Deshayes.
Turritella cfr. *hybrida* Deshayes.
Turritella cfr. *incisa* Brongniart.
Scalaria sp.
Velates Schmideliana Deshayes.
?*Teinostoma* sp.
Turbo trochiformis Deshayes.
Teredo sp.
Cardium sp.
Cyrena Baylei Bayan.
Cyrena cfr. *Veronensis* Bayan.
Chama cfr. *rusticula* Deshayes.
Ostrea sp.
Cidaris sp.
Pachygyra Saurii D'Archiac.
Tecosmilia sp.
Stylocoenia taurinensis Michelotti.
Dendracis sp.
Dendracis sp.
Stylophora conferta Reuss.
Heliastraea immersa Reuss.
Heliastraea sp.
Goniastraea Cocchii D'Ach.
Plocophyllia sp.
Trochocyathus sp.
Trochocyathus sp.
Nummulites Biarritzensis D'Archiac.
Nummulites striata D'Orbigny.

In generale i terreni eocenici del littorale istriano, croato e dalmato fino circa a Sebenico, ricordano quelli delle Alpi Orientali e non quelli dell'Appennino.

Abbiamo esaminato i dintorni delle escavazioni di lignite di Svati Stipan (Santo Stefano), per vedere di raccogliere fossili negli strati pliocenici, donde si dice provengano; ma almeno le collinette ed i piccoli rilievi sulla superficie del suolo sono solamente costituiti dalle argille eoceniche.

Botanica. — *Origine e differenziazione degli elementi vascolari primari nella radice delle Monocotiledoni.* Nota II preventiva del Socio R. Pirotta (1).

Lo sviluppo degli elementi vascolari, sia nel parenchima procambiale che in quello centrale, procede nelle sue linee generali pressapoco allo stesso modo in tutte le radici studiate fino ad ora. Le particolarità che si presentano nei singoli casi saranno esposte nel lavoro per esteso.

Se si segue con cura il successivo differenziamento del cilindro centrale nell'apice vegetativo della radice delle Monocotiledoni collo studio delle sezioni trasversali successive, l'origine e la differenziazione degli elementi vascolari ci si presentano molto chiare.

Nell'estremo apice, sotto la piloriza, in quella regione che viene anche chiamata punto vegetativo caratterizzata dalla formazione di nuove cellule per segmentazione di un gruppo di iniziali, si vede il pleroma costituito da elementi pochi di numero, quasi uniformi, ricchissimi di fitto citoplasma granelloso con grosso nucleo. Queste cellule continuano a segmentarsi, cosicchè un po' più indietro si possono distinguere a costituire il pleroma due gruppi di cellule embrionali, uno centrale ad elementi di regola poligonali in sezione, un po' più grandi, l'altro periferico a cellule più numerose, un po' più piccole, meno regolari, in attiva segmentazione, sopratutto le periferiche. Dalle prime cellule ha origine il parenchima centrale, dalle seconde il parenchima procambiale e il periciclo (fig. 1).

Un poco più lontano dall'apice, nel parenchima centrale comincia la differenziazione delle cellule madri o iniziali degli elementi vascolari centrali. Nel caso più semplice una cellula centrale, che occupa l'asse del cilindro, aumenta rapidamente, quasi improvvisamente di dimensioni, cosicchè spicca sulle altre cellule, e in pari tempo il suo citoplasma comincia a presentare vacuoli, che si fanno sempre più grandi, e in numero maggiore, cosicchè il protoplasto perde quella omogeneità e quell'aspetto granelloso, che caratterizza lo stadio embrionale e diventa più trasparente e meno colorabile (fig. 2).

In altri casi, più frequenti, le cellule iniziali o madri degli elementi dei vasi centrali sono più di una, poche o molte e diversamente distribuite nella massa del parenchima centrale. Allora, a seconda dei casi, la differenziazione delle iniziali ha luogo quasi contemporaneamente su tutta la superficie di sezione, più spesso successivamente benchè a distanza non troppo grande ed in modo non perfettamente regolare. Nel caso in cui le cellule iniziali

(1) Veggasi la Nota I a pag. 49 di questo stesso volume.

sono molte e distribuite per tutto il parenchima centrale, la comparsa loro si fa di regola centrifugamente.

Le iniziali possono continuare a segmentarsi; ma ben presto il processo di segmentazione cessa, dopochè esse sono cresciute più o meno in grossezza, talvolta enormemente, e dopo che il citoplasma ed il nucleo sono scomparsi dalla cavità cellulare. Si formano allora man mano gli elementi definitivi del vaso o dei vasi centrali.

Le cellule embrionali del parenchima procambiale, più piccole di solito di quelle del parenchima centrale e tanto più quanto più si va verso l'esterno, si mantengono più a lungo nello stato embrionale, quindi ricche di contenuto e in attiva segmentazione, in relazione appunto alla più tardiva differenziazione in esse degli elementi vascolari. Mentre le cellule madri dei vasi centrali si stanno differenziando e già spiccano per le loro dimensioni spesso enormi sulle altre cellule circostanti, il parenchima procambiale non presenta, di regola, ancora nessun accenno di differenziazione di elementi del raggio vascolare. Però ad una distanza variabile dal sommo apice, ma sempre più o meno presto dopo la prima differenziazione degli elementi dei vasi centrali, nella parte più interna del parenchima procambiale, in punti determinati per numero e pressapoco equidistanti, alcune cellule cominciano ad aumentare di dimensione ed a differenziarsi in modo analogo a quello sopra indicato per le iniziali dei vasi centrali, cosicchè spiccano presto su tutte le altre cellule del parenchima procambiale, ancora in segmentazione per la loro ampiezza e per la maggior trasparenza. Sono esse i primi elementi dei raggi vascolari, i quali hanno quindi origine all'interno, verso il centro del cilindro centrale (fig. 3). Questa prima differenziazione ha luogo, di solito, quando gli elementi costitutivi del periciclo, pur essendo ben distinti, sono ancora allo stato di segmentazione.

Più tardi, e molto rapidamente, si differenziano man mano e in ordine centrifugo, cioè verso la periferia, addossati più o meno regolarmente al primo comparso, gli elementi, pochi o molti, del raggio vascolare, elementi che sono ordinariamente più piccoli, talvolta molto più piccoli di quelli interni del raggio stesso (fig. 4). Gli elementi più esterni sono accollati alle cellule del periciclo (qualche volta stanno anche nel periciclo). Essi però si differenziano più rapidamente di tutti gli altri elementi vascolari, e le loro pareti ispessiscono e lignificano con molta precocità, quando gli elementi più interni del raggio vascolare e quelli dei vasi centrali non hanno ancora affatto lignificato la loro parete (fig. 5). La lignificazione procede dunque in direzione centripeta, e talvolta tutti gli elementi lignificano abbastanza rapidamente, altra volta quelli dei vasi centrali o anche i più interni dei raggi vascolari molto tardivamente.

Lo studio delle sezioni in serie longitudinali dell'apice vegetativo della radice, completa e conferma quanto sopra si è detto. Dal piccolo gruppo delle

iniziali del pleroma, in corrispondenza della regione costituita dal parenchima centrale si vedono partire, in linea retta se si tratta di vasi assili o mediani, o in linea prima curva verso l'esterno ed il basso, se si tratta di vasi che si formano verso la periferia del parenchima centrale, delle file di cellule spesso regolarissimamente sovrapposte.

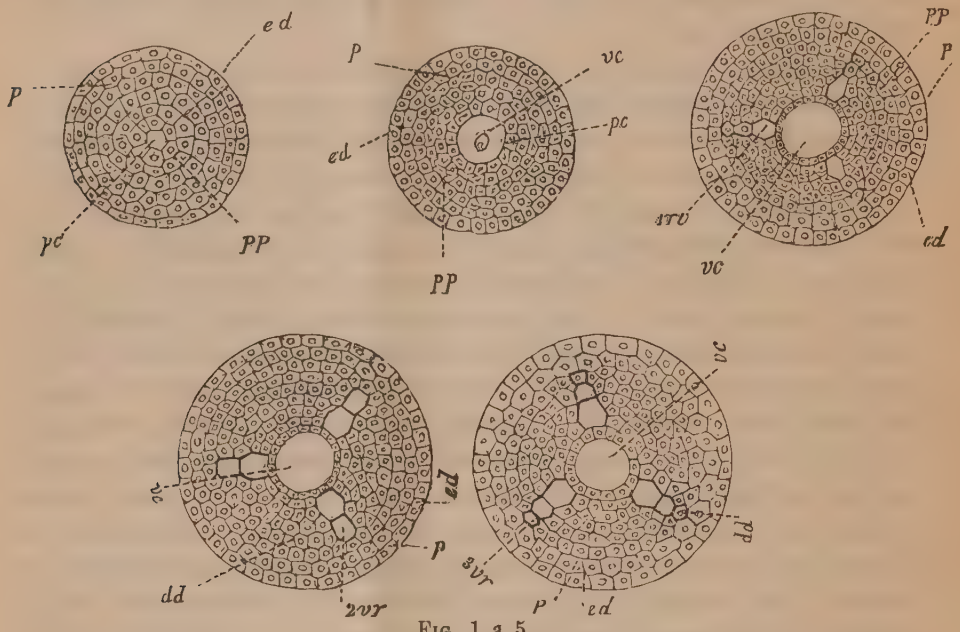

Fig. 1 a 5.

Figure schematiche rappresentanti i principali stadii di sviluppo degli elementi vascolari nel pleroma delle Monocotiledoni: fig. 1-5, sezione trasversale: *ed*, endodermide; *p*, periciclo; *pp*, parenchima procambiale; *pc*, parenchima centrale; *vc*, vaso centrale. 1*rv*, primo elemento vascolare radiale; 2*rv*, 3*rv*, rispettivamente, secondo, terzo elemento vascolare radiale. — Nella figura non sono segnati i tubi cribrosi.

Gli elementi di queste file di cellule, già a piccola distanza dal punto vegetativo, pur continuando a segmentarsi in direzione quasi sempre trasversale, crescono rapidamente di dimensioni trasversali, cosicchè spiccano sulle altre serie di cellule del pleroma (fig. 6). Ogni elemento di questa serie è una cellula madre dell'elemento del vaso centrale. Mentre essi crescono in grossezza, il citoplasma che avvolge il grosso nucleo centrale si scava di vacuoli e diventa sempre più trasparente, cosicchè la serie o le serie spiccano nettamente su tutto il resto della sezione.

Le cellule continuano a crescere, ma ora sopratutto in lunghezza; cosicchè a poca distanza dall'apice diventano più volte, anche molte volte, più lunghe che larghe, pur mantenendo ancora le pareti sottili.

Per tutto questo stadio il parenchima procambiale del pleroma si mantiene in istato di attiva segmentazione trasversale e longitudinale. Soltanto

quando le cellule madri dei grandi vasi sono già molto ampie e svuotate o quasi di citoplasma, cominciano alcune cellule ad ingrandire e ad allungarsi nel modo e nella successione più sopra indicati, e cioè, per ogni raggio vascolare, prima le cellule più interne, poi man mano le più esterne.

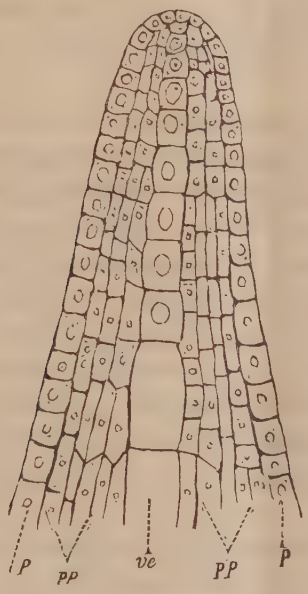

Fig. 6.

Figura schematica rappresentante i principali stadii di sviluppo degli elementi vascolari nel pleroma delle Monocotiledoni: fig. 2, sezione longitudinale, *ed*, endodermide; *p*, periciclo; *pp*, parenchima procambiale; *pc*, parenchima centrale; *vc*, vaso centrale.

Tutte le radici di Monocotiledoni finora studiate offrono le due sorta di elementi vascolari nella loro struttura primaria.

I raggi vascolari variano di numero da due a moltissimi, come variano in ciascun raggio il numero degli elementi che li costituiscono e la loro natura. La loro disposizione è però, di solito, costante e regolare. I più esterni, quelli che compariscono ultimi ma che lignificano prima, sono tracheidi, gli altri più interni che compiscono prima ma lignificano più tardi, sono di regola fusioni cellulari o trachee.

I vasi centrali possono variare non soltanto per il numero, ma anche per la disposizione, in relazione sopratutto colle dimensioni delle radici e col numero dei raggi vascolari. Senza entrare ora in particolari, basterà ricordare i casi principali che sono i seguenti, e presentano del resto tutte le forme di passaggio:

1° Presenza di un unico vaso centrale, che è allora quasi sempre assile (certe Graminacee, Ciperacee, Gigliacee, Amarilidacee, Commelinacee, ecc. ecc.).

2° Parecchi o molti vasi disposti in cerchia più o meno regolare verso la periferia del parenchima centrale, più o meno in relazione, a sviluppo completo, coi raggi vascolari; la porzione centrale è allora o priva di vasi, o presenta talvolta un vaso assile (certe Iridacee, Aracee, Commelinacee, Cannacee, Gigliacee, ecc. ecc.).

3° Numerosi vasi sparsi più o meno irregolarmente per tutta la massa del parenchima centrale (certe Palme, Gigliacee, Aracee, Ciclantacee, Taccacee, ecc. ecc.).

4° Gruppi di vasi (mescolati spesso con tubi cribrosi) sparsi più o meno in tutta la massa del parenchima centrale (certe Aracee, Bambusee fra le Graminacee, Musacee, Pandanacee, Gigliacee, Palme, ecc.).

Di regola nelle Monocotiledoni le radici sono poliarche, cioè provvedute di numerosi raggi vascolari; di rado diarche od oligarche. Nel primo caso ordinariamente i raggi vascolari formano una cerchia verso la periferia e la parte centrale ampia del cilindro centrale è occupata da molti o parecchi vasi centrali. Nel secondo caso i raggi vascolari si avvicinano al centro, dove si trova pochissimo parenchima, e toccano di regola il vaso assile o i pochi vasi centrali, facendo a completo sviluppo l'impressione come se i raggi vascolari si incontrassero al centro del cilindro centrale.

Nelle radici delle Monocotiledoni è caratteristica (benchè non esclusiva) la presenza di due sorta di elementi vascolari; quelli che costituiscono i raggi vascolari, più o meno regolarmente distribuiti e che si riscontrano anche in tutte le altre radici, e si svolgono dentro al parenchima procambiale (qualche volta anche in quello periciclico); quelli centrali, che diversi per numero e per disposizione, si svolgono nel parenchima centrale. Contrariamente all'opinione generalmente seguìta, i primi vasi a differenziarsi sono quelli provenienti dagli elementi centrali; seguono poi gli elementi dei raggi vascolari in direzione centrifuga. Ma gli elementi più esterni, quelli che si credeva si formassero per i primi e che per ciò si ritenne costituissero un cosidetto *protoxilema*, sono però quelli che lignificano prima di tutti gli altri, cosicchè la lignificazione è centripeta.

Nelle radici delle Monocotiledoni non si può parlare di procambio, poichè gli elementi dei raggi vascolari, che sono fasci vascolari semplici, si svolgono per differenziazione diretta dalle cellule embrionali del meristema. Ho dato alla regione in cui essi si formano, il nome di parenchima procambiale per ricordare che in essa si differenziano i fasci vascolari.

La struttura e il modo di sviluppo degli elementi vascolari primarî nelle radici delle Monocotiledoni non sembra possano venire in sostegno della opinione recentemente esposta, all'appoggio del solo studio delle Dicotiledoni, da G. Bonnier intorno all'ordine di formazione degli elementi del cilindro centrale nella radice e nel caule.

Fisica matematica. — *Influenza di uno schermo conduttore sul campo elettro-magnetico di una corrente alternativa parallela allo schermo.* Nota I di T. Levi-Civita, presentata dal Socio Volterra.

Nel discutere (1) le recenti esperienze sulla convezione elettrica, il prof. Righi lamentava la mancanza di indicazioni precise sugli effetti prodotti dalla presenza di un conduttore in un campo variabile. Egli mi ha allora cortesemente sollecitato a studiare dal punto di vista analitico un caso semplice, che corrisponde schematicamente ad alcuno dei dispositivi usati nelle ricordate esperienze, il caso cioè di una carica elettrica, che si muove di moto uniforme parallelamente a un piano conduttore indefinito.

I risultati, cui sono pervenuto (2), hanno servito al ch. autore (3) per completare quantitativamente alcune intuizioni, che egli aveva soltanto annunziato come probabili e che il calcolo ha in tutto giustificato.

La ricerca non è dunque stata inutile. Ma essa si riferisce pur sempre a fenomeni, pressochè al limite delle quantità osservabili e per cui si richiedono in ogni caso esperienze assai delicate. Mi sono quindi proposto di studiare qualche altra questione, dello stesso tipo, ma più facilmente accessibile al controllo sperimentale.

Si presta bene il caso di una corrente alternativa (di quelle ordinarie, adoperate nell'industria), supposta sinusoidale, rettilinea, indefinita e parallela a uno schermo conduttore.

La ricerca, che ho istituita a questo scopo, sarà, se l'Accademia lo consente, esposta in tre Note.

In questa prima potrò appena (dopo alcune indispensabili premesse) assegnare il campo elettromagnetico di una corrente rettilinea di intensità variabile e porre il problema analitico delle modificazioni, prodotte da una lastra conduttrice parallela alla corrente.

Nella seconda Nota risolverò il problema rigorosamente; e nella terza trasformerò e semplificherò con opportune approssimazioni la soluzione ottenuta, in modo da renderne trasparente il significato fisico.

Ecco un saggio del risultato definitivo.

(1) Nuovo Cimento, ottobre 1901; comunicazione fatta alla Società di Fisica.

(2) In una Memoria, che trovasi presentemente in corso di stampa negli: Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, Ser. III, T. IV.

(3) Rendiconto della Reale Accademia di Bologna, gennaio 1902.

Sia n la frequenza della corrente; R la resistenza (espressa in unità elettromagnetiche assolute) dell'unità di superficie della lastra conduttrice; d e Δ le distanze della lastra e di un punto qualunque del campo della corrente; $\frac{1}{q} = \frac{R}{4\pi^2 n}$.

Supponiamo di considerare correnti industriali abbastanza frequenti, e lastre abbastanza conduttrici e discoste dalla corrente perchè $\frac{2}{qd} < \frac{1}{10}$ (1).

Si ha allora con sufficiente approssimazione (tanto maggiore quanto più piccolo è $\frac{2}{qd}$, ossia — caeteris paribus — quanto più grande è la frequenza), per i punti che si trovano, rispetto allo schermo conduttore, da banda opposta della corrente:

1.° La fase della forza magnetica differisce di $\frac{\pi}{2}$ da quella, che agirebbe qualora fosse rimosso lo schermo conduttore.

2.° La sua intensità massima, in un punto generico, sta a quella, che competerebbe allo stesso punto, se non ci fosse il conduttore, nel rapporto $\frac{1}{q\Delta}$. Nei punti del piano perpendicolare allo schermo passante per la corrente la forza magnetica è sempre parallela allo schermo e normale alla corrente.

Al crescere della frequenza, e quindi di q, (in causa dell'accennato fattore di riduzione $\frac{1}{q\Delta} \leq \frac{1}{qd}$) lo schermo conduttore tende a intercettare la forza magnetica.

3.° La forza elettrica è trascurabile.

Una verifica sperimentale sarebbe, a mio avviso, particolarmente interessante perchè nei risultati teorici sono implicate ipotesi non ancora messe alla prova dall'esperienza.

Infatti, in questo genere di problemi, non basta la teoria hertziana pura, ma occorre aggiungervi qualche cosa.

È ciò che si fa ricorrendo per es. a una delle teorie integrali di Maxwell o di Helmholtz (completata quest'ultima dall'ipotesi che i potenziali si propaghino colla velocità della luce).

Esse bastano e conducono agli stessi risultati (2).

(1) Per una lastra di rame, dello spessore di 1 millimetro, distante un metro dallo schermo, e una frequenza eguale a 100, si ha a un dipresso:

$$R = 16000,\ 4\pi^2 dn = 400000,\ \frac{2}{qd} = \frac{2R}{4\pi^2 dn} = 0{,}08.$$

(2) Per vero dire, io mi son qui (e nella precedente Memoria) attenuto esclusiva-

Si tratterebbe dunque di controllare un campo, comune bensì a entrambe le teorie integrali, ma non in pari tempo contenuto nel sistema differenziale di Hertz.

1. *Preliminari.* — In un dielettrico indefinito, isotropo, impolarizzabile (1) e in quiete, la cui omogeneità sia interrotta soltanto da alcune sedi Σ (isolate, a una, o a due dimensioni) di cariche e di correnti elettriche, si ha

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} L = \dfrac{dV}{dz} - \dfrac{dW}{dy}, \\ M = \dfrac{dW}{dx} - \dfrac{dU}{dz}, \\ N = \dfrac{dU}{dy} - \dfrac{dV}{dx}; \end{cases}$$

$$\text{(II)} \qquad \begin{cases} X = -\dfrac{dF}{dx} - A\dfrac{dU}{dt}, \\ Y = -\dfrac{dF}{dy} - A\dfrac{dV}{dt}, \\ Z = -\dfrac{dF}{dz} - A\dfrac{dW}{dt}, \end{cases}$$

dove L, M, N; X, Y, Z designano al solito le componenti delle forze magnetica ed elettrica (valutate in unità elettrostatiche) rispetto ad un sistema di assi fissi orientati come in figura; A l'inversa della velocità della luce; F e (U, V, W) i potenziali elettrico e vettore, *ritardati* (cioè propagantisi con velocità $\frac{1}{A}$).

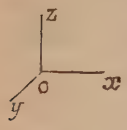

Fig. 1.

Nella loro qualità di potenziali ritardati, F, U, V, W soddisfanno alle equazioni

$$\text{(III)} \qquad \Box F = 0, \ \Box U = 0, \ \Box V = 0, \ \Box W = 0$$

$$\left(\Box \equiv \Delta_2 - A^2 \frac{d^2}{dt^2}\right),$$

e si comportano nei punti delle Σ come potenziali ordinarî delle distribuzioni corrispondenti. A priori queste possono essere qualunque, purchè soltanto (oltre a ovvie condizioni di continuità, di derivabilità ecc.) sia soddi-

---

mente alla teoria di Helmholtz. Ho però verificato che la teoria di Maxwell porterebbe ad espressioni identiche per le forze elettromagnetiche.

Questo risultato sta in generale per un campo e per un conduttore qualunque. Mi si passi per ora l'asserzione, che mi propongo di giustificare quanto prima.

(1) Di cui cioè si suppongono eguali all'unità le costanti di dielettricità e di magnetismo (potere induttore specifico e permeabilità magnetica).

sfatto il principio di conservazione dell'elettricità. Tra i potenziali ne consegue la relazione

$$\text{(IV)} \qquad A\frac{dF}{dt}+\frac{dU}{dx}+\frac{dV}{dy}+\frac{dW}{dz}=0,$$

che equivale d'altronde completamente all'accennato principio.

In virtù delle (III), (IV), le espressioni (I), (II) delle forze elettromagnetiche verificano identicamente le equazioni di Hertz (1).

È questa in sostanza la teoria conciliata di Helmholtz-Hertz.

2. *Campo elettromagnetico dovuto al tratto di corrente compreso fra un generatore e un collettore.* — Sia in O_1 il generatore, in O_2 il collettore. Supponiamo che la corrente si trasmetta da O_1 ad O_2 lungo un filo rettilineo (assimilabile al segmento O_1O_2). Sieno $y=o$, $z=d$ le equazioni della retta O_1O_2; $-l_1, o, d$; l_2, o, d le coordinate di O_1 e di O_2 ($d, l_1, l_2>0$); x, y, z le coordinate del punto potenziato P; x', o, d quelle di un generico punto (potenziante) P′ del segmento O_1O_2; $u(t)$ l'intensità della corrente in un punto determinato del filo, $x'=0$ per es., misurata in unità elettrostatiche (talchè $Au(t)$ ne è la misura in unità elettromagnetiche).

Limitandoci per semplicità al caso di una propagazione senza smorzamento con velocità eguale a quella della luce (2), l'analoga intensità in un altro punto qualunque P′ sarà $u(t-Ax')$.

Designiamo ancora con $e(x', t)$ la densità (lineare) della distribuzione elettrica nei punti P′ interni al segmento O_1O_2, con $E_1(t)$, $E_2(t)$ le cariche isolate degli estremi O_1, O_2.

La conservazione dell'elettricità esige che sia, come tosto si riconosce,

$$\frac{de}{dt}+\frac{du}{dx'}=0;$$

$$\frac{dE_1}{dt}=-u(t+Al_1), \quad \frac{dE_2}{dt}=u(t-Al_2).$$

(1) Per la dimostrazione veggasi la Nota: *Sulla riducibilità* ecc., Nuovo Cimento, agosto 1897, o, in forma semplificata (per mezzi impolarizzabili come quello, di cui qui si tratta), il primo capitolo della citata Memoria degli Annali di Tolosa.

In entrambi questi lavori la dimostrazione è data per distribuzioni continue (a tre dimensioni) di cariche e di correnti, ma, per le ragioni esposte al n. 9 della Memoria stessa, vi è implicita l'estensione a distribuzioni di qualsiasi natura, senza bisogno di verifiche dirette (sul tipo di quella, che — per le distribuzioni a due dimensioni — trovasi inserita nella Nota del Cimento).

(2) Questa ipotesi è molto opportuna per semplificare i calcoli, ma è chiaro che qualunque legge di propagazione, per cui l'intensità variasse pochissimo con x' condurrebbe sensibilmente agli stessi risultati, finchè si tratta di fenomeni svolgentisi in un campo ristretto (rispetto alla velocità della luce).

Da $\frac{de}{dt} + \frac{du}{dx'} = 0$ segue $e = \mathrm{A}u +$ una funzione arbitraria di x', che, senza pregiudizio della generalità, si può supporre eguale a zero. (In caso diverso non c'è che da aggiungere alla forza elettrica la componente dovuta a questa distribuzione *statica*).

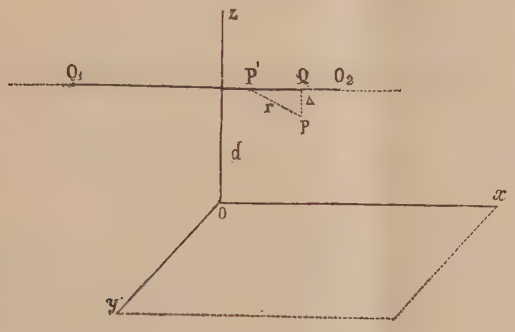

Fig. 2.

Ciò posto, i potenziali ritardati, relativi a un generico punto potenziato P, hanno le espressioni seguenti:

$$\mathrm{U} = \mathrm{A}\int_{-l_1}^{l_2} \frac{u(t - \mathrm{A}x' - \mathrm{A}r)}{r}\, dx' , \quad \mathrm{V} = 0 , \quad \mathrm{W} = 0 ;$$

$$\mathrm{F} = \mathrm{U} + \frac{\overline{\mathrm{E}}_1}{r_1} + \frac{\overline{\mathrm{E}}_2}{r_2} ,$$

r , r_1 , r_2 designando le distanze $\overline{\mathrm{PP}'} , \overline{\mathrm{PO}_1} , \overline{\mathrm{PO}_2} ; \overline{\mathrm{E}}_1 , \overline{\mathrm{E}}_2$ ciò che divengono $\mathrm{E}_1 , \mathrm{E}_2$ quando si cambia t in $t - \mathrm{A}r_1$, $t - \mathrm{A}r_2$ rispettivamente.

3. *Caso limite di un filo rettilineo indefinito.* — Per passare al limite, conviene aggiungere, circa la funzione u, la condizione suppletoria che abbia un senso l'integrale

$$\int \frac{u(t - \mathrm{A}x - \mathrm{A}\lambda) - u(t - \mathrm{A}x)}{\lambda}\, d\lambda$$

esteso fino all'infinito da un limite inferiore qualunque ($>$, o anche $= 0$, poichè la funzione sotto il segno resta finita anche per $\lambda = o$).

Consideriamo per un momento ancora il caso di un tratto finito.

Sia Δ la distanza di P dal filo, talchè

$$r^2 = (x' - x)^2 + \Delta^2 , \quad r_1^2 = (l_1 + x)^2 + \Delta^2 , \quad r_2^2 = (l_2 - x)^2 + \Delta^2 .$$

Ponendo

$$\lambda = r + x' - x,$$
$$\lambda_1 = r_1 - l_1 - x = \frac{\Delta^2}{r_1 + l_1 + x}, \quad \lambda'_1 = r_1 + l_1 + x,$$
$$\lambda_2 = r_2 + l_2 - x,$$
$$\Delta = \frac{u(t - Ax - A\lambda) - u(t - Ax)}{\lambda},$$

e assumendo come variabile di integrazione λ al posto di x', potremo scrivere:

$$U = A \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Delta d\lambda + Au(t - Ax) \log (\lambda'_1 \lambda_2) + 2Au(t - Ax) \log \frac{1}{\Delta}.$$

A norma delle (I), (II), l'aggiunta ad U di una funzione f del solo argomento $t - Ax$ non reca alcun contributo alla forza magnetica, mentre incrementa di $-A\frac{df}{dt}$ la componente X della forza elettrica. Se si aggiunge anche ad F la stessa funzione f, il campo rimane evidentemente inalterato.

È dunque indifferente risguardare come potenziali ritardati del tratto di corrente O_1O_2, U ed F, ovvero per es.

$$U' = U - A \int_0^{\infty} \Delta d\lambda - Au(t - Ax) \log (l_1 l_2) =$$
$$= A \left\{ \int_0^{\lambda_1} \Delta d\lambda - \int_{\lambda_1}^{\infty} \Delta d\lambda + u(t - Ax) \log \frac{\lambda'_1}{l_1} \frac{\lambda_2}{l_2} \right\} + 2Au(t - Ax) \log \frac{1}{\Delta},$$
$$F' = U' + \frac{\overline{E}_1}{r_1} + \frac{\overline{E}_2}{r_2}.$$

Queste espressioni presentano sulle prime il vantaggio di ammettere limiti finiti, quando sorgente e collettore tendono all'infinito.

Infatti, per l_1, l_2 convergenti comunque all'infinito, λ_1 tende a zero, λ'_1, λ_2, r_1, r_2 all'infinito, $\frac{\lambda'_1}{l_1}$, $\frac{\lambda_2}{l_2}$ all'unità, mentre (per l'ipotesi fatta circa la funzione u) $\overline{E}_1$, $\overline{E}_2$ restano finiti.

È chiaro allora che la quantità in parentesi nell'espressione di U' ha per limite zero, e così $\frac{\overline{E}_1}{r_1} + \frac{\overline{E}_2}{r_2}$.

I potenziali del campo sono pertanto

$$(1) \qquad \begin{cases} U' = 2Au(t - Ax) \log \frac{1}{\Delta}, \quad V' = 0, \quad W' = 0; \\ F' = U', \end{cases}$$

e le componenti delle forze magnetica ed elettrica, posto per brevità $Au(t - Ax) = I$,

$$(2) \qquad \begin{cases} 0 \ , \ 2I\,\dfrac{z-d}{A^2} \ , \ -2I\,\dfrac{y}{A^2}\,; \\ 0 \ , \ 2I\,\dfrac{y}{A^2} \ , \ 2I\,\dfrac{z-d}{A^2}\,. \end{cases}$$

Allo stesso risultato si arriva, con ovvie modificazioni, se si suppone che sia integrabile (da un limite inferiore > 0) fino all' ∞ la funzione

$$A' = \frac{u(t - Ax - A\lambda)}{\lambda}\,,$$

anzichè la A.

La condizione (integrabilità della funzione A, ovvero della funzione A', in un intervallo estendentesi fino all'infinito), sotto cui sono state dimostrate queste formule, è in particolare soddisfatta per correnti costanti $I = I_0$ (si ha allora $A = 0$), e per correnti sinusoidali $I = I_0 \operatorname{sen} \{2\pi n (t - Ax) + \alpha\}$ (I_0 , n , α costanti), essendo allora integrabile fino all' ∞ la funzione A'.

In generale, se si bada che I altro non è che l'intensità (in misura elettromagnetica) della corrente nel punto Q (piede della perpendicolare abbassata dal punto potenziato P sulla corrente), si può concludere:

Le forze elettromagnetiche, dovute a una corrente rettilinea indefinita, comunque variabile, sono, in un generico punto P del campo, quelle stesse, che proverrebbero da una corrente costante di intensità eguale a quella, che è relativa al punto Q e all'istante considerato (1).

4. *Generalità sul modo di valutare l'influenza di uno schermo conduttore.* — Per tener conto degli effetti, prodotti dalla presenza di un conduttore sopra un campo elettromagnetico assegnato, basta evidentemente aggiungere ai potenziali del campo i contributi provenienti dalle distribuzioni (di cariche e di correnti), che si destano per induzione sul conduttore.

Designino F' , U' , V' , W' i potenziali del campo dato [i quali devono naturalmente soddisfare alle equazioni (III) e (IV)], F_1 , U_1 , V_1 , W_1 quelli (a priori incogniti), che provengono dalle distribuzioni indotte.

Per determinare F_1 , U_1 , V_1 , W_1 — oltre a ovvie condizioni, iniziali o qualitative, di continuità, di regolarità, di comportamento all'infinito, ecc., che per brevità lascio di specificare — abbiamo:

a) le equazioni (III) e (IV), relative, possiamo dire, alla quaderna F_1 , U_1 , V_1 , W_1;

b) le equazioni, che esprimono la legge di Ohm per la superficie conduttrice.

(1) Cfr. Poincaré, *Les oscillations électriques*, pag. 144.

Supponiamo addirittura che quest'ultima sia il piano conduttore $z = o$.

Sia R la resistenza dell'unità di superficie, espressa in unità elettromagnetiche (e quindi A^2R la misura della stessa resistenza in unità elettrostatiche). Sieno u_1 e v_1 le componenti delle correnti indotte (w_1 e quindi W_1 sono evidentemente nulli).

Le equazioni in questione (relative, si intende bene, al piano $z = o$) si scriveranno:

$$X = A^2 R u_1 \ , \ Y = A^2 R v_1 \ .$$

Le espressioni di X , Y sono a ricavarsi dalle (II), tenendo conto che

$$F = F' + F_1 \ , \ U = U' + U_1 \ , \ V = V' + V_1 \ , \ W = W' \ .$$

Dacchè U_1 e V_1 si comportano come ordinarî potenziali di densità Au_1 , Av_1 , si avrà dalla nota formula, che caratterizza le discontinuità delle derivate normali,

$$Au_1 = -\frac{1}{2\pi}\frac{dU_1}{d|z|} \quad , \quad Av_1 = -\frac{1}{2\pi}\frac{dV_1}{d|z|} \ ,$$

designando con $|z|$ il valore assoluto di z e convenendo d'ora innanzi di risguardare F_1 , U_1 , V_1 come funzioni di $|z|$, anzichè di z, ciò che è evidentemente giustificato dalla necessaria simmetria di queste funzioni rispetto al piano $z = o$.

Le precedenti equazioni divengono così:

$$\text{(V)} \qquad \begin{cases} \dfrac{d(F' + F_1)}{dx} + A\dfrac{d(U' + U_1)}{dt} = \dfrac{AR}{2\pi}\dfrac{dU_1}{d|z|} \ , \\ \dfrac{d(F' + F_1)}{dy} + A\dfrac{d(V' + V_1)}{dt} = \dfrac{AR}{2\pi}\dfrac{dV_1}{d|z|} \ . \end{cases}$$

Sarebbe facile dimostrare che, tenendo conto di tutto, F_1 , U_1 , V_1 rimangono univocamente determinati.

Ma non è ora il momento di occuparsi di teoria generale. Per il problema, che dobbiamo risolvere, l'accennata univoca esistenza risulterà a posteriori dalla effettiva determinazione delle incognite.

Lo vedremo in una prossima Nota.

Elettrochimica. — *Misura della diffusione elettrolitica, dei numeri di trasporto e della mobilità dei ioni.* Nota II di PAOLO STRANEO, presentata dal Socio A. COSSA.

In una Nota inserita in uno dei fascicoli precedenti di questi Rendiconti, sviluppai un metodo per la misura diretta del coefficiente di diffusione e dei numeri di trasporto degli elettroliti e per la conseguente deduzione delle mobilità dei ioni nel caso della dissociazione completa dell'elettrolito. Mi propongo in questa Nota di estendere la teoria esposta, e quindi il metodo di misura, al caso più generale in cui l'elettrolito non sia completamente dissociato. Siccome il metodo esposto è specialmente conveniente per lo studio dell'influenza della concentrazione sulla diffusione e sul trasporto dei ioni, questa generalizzazione sarà certamente utile, perchè ci permetterà di eseguire le misure con soluzioni più concentrate di quelle supposte precedentemente.

Teoria per una soluzione concentrata di un solo elettrolito. — Applicando la legge elementare di Fick per l'idrodiffusione e conservando le notazioni impiegate nella Nota precedente, potremo facilmente stabilire l'equazione differenziale del fenomeno della diffusione in una soluzione di un elettrolito non completamente dissociato. Infatti, se noi ammettiamo che la concentrazione in un punto qualsiasi basti a definire lo stato di quella soluzione in quel punto, cioè il numero totale delle monadi ed il rapporto fra il numero delle molecole dissociate e quelle non dissociate, si deduce immediatamente che la quantità di sostanza S che si diffonderà attraverso la sezione q del cilindro, nell'unità di tempo sarà:

$$S = -D_1 q \frac{\partial c}{\partial x} + i\varepsilon(1-n).$$

Il coefficiente D_1 avrà qui un valore dipendente in generale dal grado della dissociazione e sarà quindi differente dai coefficienti D e D′ precedentemente considerati. Il numero di trasporto n relativo al catione conserverà qui il significato attribuitogli da Hittorf, essendo esso indipendente dal grado di dissociazione. Esso sarà cioè il rapporto fra la quantità del catione passata dallo spazio anodico al catodico e la quantità di catione deposto. Procedendo nel modo consueto si dedurrà per il fenomeno della diffusione, l'equazione:

$$(1) \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

I fenomeni che avvengono agli elettrodi ci forniranno come al solito due delle condizioni necessarie alla determinazione della soluzione dell'equazione (1). Sapendo infatti che il fenomeno della diffusione avviene come se dall'elettrodo $x = 0$ uscisse e dall'elettrodo $x = L$ entrasse nello strato di liquido la quantità $i\varepsilon(1 - n)$ di elettrolito nell'unità di tempo, potremo affermare che la soluzione della (1) dovrà soddisfare alle condizioni:

$$\left(D_1 \frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = i\varepsilon(1-n) \quad \text{per ogni tempo;} \tag{2}$$

$$\left(D_1 \frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=L} = i\varepsilon(1-n) \quad \text{per ogni tempo.} \tag{3}$$

Infine, supponendo come precedentemente uniforme la concentrazione iniziale avremo:

$$c = c_0 \quad \text{per } t = 0. \tag{4}$$

Per potere integrare quest'equazione ci è utile di introdurre una ipotesi semplificativa, però in perfetto accordo colle condizioni esperimentali. Abbiamo precedentemente veduto e si può facilmente dimostrare anche nel caso attuale, che diminuendo la distanza fra i due elettrodi, possiamo rendere arbitrariamente piccole le differenze di concentrazione, che si riscontrano nel nostro elettrolito. Potremo così giungere ad un limite in cui praticamente saranno trascurabili le variazioni del coefficiente D_1 e di n nell'intervallo di concentrazioni considerato e quindi integrare l'equazione (1) supponendo in essa e nelle condizioni espresse dalle equazioni (2), (3) e (4) i valori di D_1 ed n costanti.

Questa semplificazione è completamente lecita, quando però si possano sperimentalmente realizzare, come nel caso nostro, le condizioni supposte dalla teoria. Questo artifizio fu spesso impiegato in tutti i rami della fisica e diede sempre buoni risultati, quando le condizioni sperimentali erano tali da giustificarlo.

Lo stato stazionario della concentrazione per una corrente di intensità i si deduce come per il caso considerato nella Nota precedente; si avrà quindi:

$$c_s = c_0 + \frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1 q}\left(x - \frac{L}{2}\right). \tag{5}$$

Agli elettrodi si avrà:

$$\text{Catodo:} \quad (c_s)_{x=0} = c_0 - \frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1 q}\frac{L}{2}$$

$$\text{Anodo:} \quad (c_s)_{x=L} = c_0 + \frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1 q}\frac{L}{2}.$$

Lo stato variabile delle concentrazioni quando, dopo aver raggiunto lo stato stazionario, si interrompa la corrente e si assuma quell'istante come

lo zero del tempo, si dedurrà in modo identico a quello impiegato nella Nota precedente, e si avrà quindi:

$$(6)\quad c = c_0 - \frac{4}{\pi^2}\frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1 q} L\left\{e^{-\frac{\pi^2}{L^2}D_1 t}\cos\frac{\pi}{L}x + \frac{1}{9}e^{-9\frac{\pi^2}{L^2}D_1 t}\cos\frac{3\pi}{L}x + \cdots\right\}$$

Ai due elettrodi le concentrazioni saranno:

$$\text{Catodo:}\quad (c)_{x=0} = c_0 - \frac{4}{\pi^2}\frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1 q} L\left\{e^{-\frac{\pi^2}{L^2}D_1 t} + \frac{1}{9}e^{-9\frac{\pi^2}{L^2}D_1 t} + \cdots\right\}$$

$$\text{Anodo:}\quad (c)_{x=L} = c_0 + \frac{4}{\pi^2}\frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1 q}\left\{e^{-\frac{\pi^2}{L^2}D_1 t} + \frac{1}{9}e^{-9\frac{\pi^2 D_1 t}{L^2}} + \cdots\right\}.$$

Per avere la forza elettromotrice della pila a concentrazione costituita dal nostro sistema elettrolitico, applichiamo come nel caso precedente la teoria osmotica della pila di Nernst, tenendo però conto della dissociazione incompleta. Indichiamo con α il grado di dissociazione e con k il numero dei ioni in cui una molecola si decompone; $1+(k-1)\alpha$ sarà il fattore i' di Van 't Hoff. La forza elettromotrice allora, nelle ipotesi restrittive fatte relativamente alla variazione di α, sarà data dalla nota formula:

$$E = -0{,}0000866\frac{i'}{n'}\frac{v}{u+v} T \ln\frac{(c)_{x=L}}{(c)_{x=0}} \text{ Volta.}$$

Sostituendo ad i' e a $\frac{u+v}{v}$ i loro valori si avrà:

$$(7)\qquad E = -0{,}0000866\frac{1+(k-1)\alpha}{n'}(1-n) T \ln\frac{(c)_{x=L}}{(c)_{x=0}} \text{ Volta.}$$

Sostituendo in seguito per c i valori dedotti, sia per lo stato stazionario, sia per quello variabile e sviluppando il logaritmo come precedentemente, avremo rispettivamente per lo stato stazionario:

$$(8)\qquad E_s = 0{,}0001732\frac{1+(k-1)\alpha}{n' c_0}\frac{(1-n)^2}{D_1} T\frac{i\varepsilon L}{q} \text{ Volta}$$

e per lo stato variabile, dopo un tempo sufficientemente lungo:

$$(9)\quad E = 0{,}0001732,\frac{1+(k-1)\alpha}{n' c_0}\frac{8}{\pi^2}\frac{i\varepsilon L}{q} T\frac{(1-n)^2}{D_1} e^{-\frac{\pi^2}{L^2}D_1 t} \text{ Volta.}$$

Quest'ultima formula vale naturalmente solo quando sia trascorso un tempo sufficientemente lungo dall'interruzione della corrente.

Finalmente determinando i decrementi logaritmici della forza elettromotrice per l'intervallo di tempo Δt avremo:

$$\ln \frac{(E)_t}{(E)_{t+\Delta t}} = \frac{\pi^2}{L^2} D_1 \Delta t . \tag{10}$$

Mediante le formule (8) e (10) potremo in modo identico a quello impiegato precedentemente, dedurre dalle osservazioni fatte i valori di D_1 e di n, valevoli per la concentrazione c_o e per il grado di dissociazione α dell'elettrolito impiegato. Il valore di α si potrà determinare con uno qualsiasi dei soliti metodi, per esempio molto comodamente col metodo della misura delle conducibilità molecolari.

Le semplificazioni che noi abbiamo finora introdotte nello sviluppo della teoria corrispondono a condizioni sperimentali, che possiamo realizzare con qualsiasi grado di approssimazione.

Il metodo si presta quindi assai bene alla misura dei numeri di trasporto e del coefficiente di diffusione degli elettroliti disciolti. Vedremo in seguito come l'esperienza confermi la teoria.

Se però ci proponiamo di giungere alla determinazione delle mobilità U e V dei ioni, dobbiamo entrare in un campo assai più ipotetico ed incerto.

L'incertezza però non è inerente al metodo di misura, ma all'applicazione della teoria osmotica a soluzioni non estremamente diluite. Siccome però quasi tutte le teorie della chimica moderna sono affette da questa inesattezza, credo non del tutto prive d'interesse le poche considerazioni seguenti, quantunque meno rigorose.

Esprimiamo dapprima la quantità di elettrolito, che si diffonde nell'unità di tempo attraverso la sezione q del nostro cilindro per l'azione delle sole forze della diffusione, prendendo a base la teoria osmotica delle soluzioni, invece della legge di Fick, per quanto riguarda la parte di elettrolito dissociato. Supponendo per semplicità l'elettrolito binario ed indicando con α il grado di dissociazione e con p' la pressione osmotica dovuta alle molecole dissociate, la quantità S' di elettrolito dissociato che si diffonderà, sarà data, per le note considerazioni di Nernst, dall'equazione:

$$S' = -\frac{2UV}{U+V} q \frac{\partial p'}{\partial x} .$$

Se supponiamo la soluzione abbastanza diluita per potere applicare ad essa l'eguaglianza fondamentale della teoria osmotica delle soluzioni:

$$p'v = RT ,$$

allora potremo eliminare la pressione p' introducendo in sua vece la corrispon-

dente concentrazione c'; si avrà:

$$S' = -\frac{2UV}{U+V} R T q \frac{\partial c'}{\partial x}.$$

Applicando poi la legge di Fick alla diffusione delle molecole non dissociate, aventi la concentrazione c'', ed indicando con D'' il coefficiente di diffusione di esse, definito nel modo consueto, si avrà:

$$S'' = -D'' q \frac{\partial c''}{\partial x}.$$

Ma indicando con c la concentrazione totale dell'elettrolito, sarà:

$$c' = \alpha c \quad \text{e} \quad c'' = (1-\alpha) c.$$

La quantità totale di elettrolito che si diffonde attraverso la superficie q nell'unità di tempo sarà così:

$$(11) \qquad S = -\left\{\alpha \frac{2UV}{U+V} RT + (1-\alpha) D''\right\} q \frac{\partial c}{\partial x}.$$

La quantità fra parentesi sarà quindi il coefficiente di diffusione dell'elettrolito per il grado α di dissociazione; esso sarà eguale a quello che abbiamo dedotto sperimentalmente ed indicato con D_1 nella teoria precedente.

In un intervallo di concentrazioni in cui si possa ritenere D'', U e V costanti, eseguendo due determinazioni di D_1 per i gradi di dissociazione α' ed α'', si potrà determinare separatamente D'' e $\frac{2UV}{U+V}$.

Si avrà infatti, indicando con D_1' e D_2'' i due valori del coefficiente di diffusione totale dedotti:

$$D_1' = \alpha' \frac{2UV}{U+V} RT + (1-\alpha') D'$$

$$D_1'' = \alpha'' \frac{2UV}{U+V} RT + (1-\alpha'') D''.$$

Quindi:

$$(12) \qquad \frac{2UV}{U+V} = \frac{D_1'(1-\alpha'') - D_1''(1-\alpha')}{\alpha' - \alpha''}, \quad D'' = \frac{D_1'\alpha'' - D_1''\alpha'}{\alpha'' - \alpha'}.$$

Servendosi poi del valore di n precedentemente dedotto e che nell'ipotesi della costanza di U e V sarà pure costante fra i gradi di dissociazione α' ed α'', potremo calcolare le quantità U e V. Si osservi, che l'esattezza che si può raggiungere in questa misura, può essere in alcuni casi assai limitata, perchè le quantità volute sono espresse come differenze di altre

quantità che possono essere assai grandi. In alcuni casi perciò converrà limitarsi alla determinazione del numero di trasporto e calcolare poi U e V, determinando separatamente le conducibilità molecolari e servendosi della legge di Kohlrausch.

Esempio esperimentale. — Consideriamo come esempio alcune misure eseguite su soluzioni di solfato di zinco più concentrate di quella impiegata nell'esperienza riportata nella Nota precedente. Il grado di dissociazione ammesso concorda perfettamente con quello misurato da Arrhenius.

Dal decremento logaritmico delle forze elettromotrici si calcolano, mediante la formula (10), i valori di D_1. Allora si può dai valori osservati per le forze elettromotrici stazionarie calcolare i valori di $1 - n$ e quindi di n, servendosi della formula (8).

Nella seguente tabella sono riuniti i risultati di una serie di misure. Nella prima colonna (c) sono riportati i valori delle concentrazioni in gr. mol. per litro; nella seconda l'intensità della corrente in amp.; nella terza colonna (E_s) i valori osservati della forza elettromotrice stazionaria espressi in Volta; nella quarta i valori medi dei decrementi logaritmici (Δ); nella seguente i valori calcolati del coefficiente di diffusione totale (D_1); nella sesta il grado di dissociazione (α) misurato; nella nona il valore di $(1 - n)$ calcolato.

Nella settima (A) ed ottava (B) colonna sono riportati rispettivamente i valori di $\frac{2UV}{U+V}$ RT e di D''; nelle due ultime poi i valori dedotti di U e V.

Per passare da questi ultimi ai valori relativi delle mobilità u e v, basta ricordare che la relazione fra di essi è:

$$U = u \quad 1{,}036 \cdot 10^{-13} \qquad V = v \quad 1{,}036 \quad 10^{-13}.$$

c	i	e_s	Δ	D_1	α	A	B	$1-n$	U	V
1/2000	$1{,}05.10^{-4}$	0.00968	0,06805	$4{,}60.10^{-6}$	0,90	—	—	0,735	—	—
1/1000	$2{,}21.10^{-5}$	0,01025	0,06070	4,10 »	0,80	$5{,}10.10^{-6}$	$0{,}06{,}10^{-6}$	0,713	$28{,}2.10^{-13}$	$70{,}0.10^{-13}$
1/500	$4{,}54.10^{-4}$	0,01055	0,05775	3,90 »	0,76	5,12 »	0,10 »	0,704	28,8 »	68,4 »
1/200	$1{,}30.10^{-3}$	0,01107	0,05180	3,51 »	0,66	4,88 »	0,083 »	0,686	28,2 »	61,7 »
1/100	$2{,}59.10^{-3}$	0,01160	0,04704	3,18 »	0,58	4,97 »	0,075 »	0,666	29,8 »	59,5 »
1/50	$5{,}22.10^{-3}$	0,01140	0,04580	3,10 »	0,51	3,70 »	0,25 »	0,654	23,0 »	43,5 »
1/20	$1{,}40.10^{-2}$	0,01145	0,04305	2,91 »	0,43	4,13 »	0,18 »	0,636	25,7 »	35,3 »

Come si vede le variazioni dei coefficienti di diffusione e dei numeri di trasporto risultano perfettamente regolari. I valori di essi sono determinati con un grado elevato di precisione. È pure assai preciso il valore che si

ottiene per $2\frac{UV}{U+V}RT$ (colonna A), mentre invece non si può ritenere che esatto relativamente all'ordine di grandezza il valore di D″ (colonna B).

I valori di U e V non vengono però influenzati da questa incertezza. Essi sono quindi un po' meno esatti dei valori di $(1-n)$, ma sono però di gran lunga più esatti dei valori di D″.

I precedenti risultati sono sufficienti per dimostrare l'attuabilità pratica di questo metodo di misura. Essi non possono però ancora riguardarsi come esempio di tutta l'esattezza cui si può giungere, perchè le misure furono eseguite cogli apparecchi di cui si disponeva e che non erano certamente i più convenienti.

Mi riservo di dare fra breve tempo una serie di misure eseguite con apparecchi speciali, e di dedurne allora alcune importanti conseguenze sperimentali.

Fisica terrestre. — *Propagazione dei terremoti.* Nota di GIULIO GRABLOVITZ, presentata dal Socio BLASERNA.

Il problema della propagazione dei terremoti è da lungo tempo oggetto di ricerche da parte degli studiosi di geodinamica, senza aver raggiunto ancora una favorevole soluzione; il che se da una parte è da ascriversi alle imperfezioni degli strumenti e dei dati, specialmente in quanto concerne la precisione cronometrica, d'altra parte è dovuto all'indole stessa del fenomeno che, nelle odierne condizioni della registrazione, si presenta in modo vago e spesso mal definito.

Senza fare distinzione d'apparecchi, nè discutere le ragioni del loro differente comportamento, è fuor di dubbio che dal complesso delle registrazioni ottenute coi metodi moderni emergono tre fasi principali, le quali riescono ben distinte nei terremoti di lontana provenienza, confuse in quelli meno lontani, sovrapposte nei vicinissimi; fra quelli il tipo per noi più comune e frequente è quello dei terremoti giapponesi, che all'ingrosso si presentano con le seguenti fasi:

1) Impulsi rapidi che giungono in Italia circa un quarto d'ora dopo il principio del terremoto all'epicentro e si protraggono per parecchi minuti.

2) Moti rallentati più ampî dei precedenti, 10 minuti dopo, ossia 25 minuti dopo il principio all'epicentro.

3) Ingresso d'oscillazioni lente (periodo 15 secondi) 30 minuti dopo la prima fase o 45 dopo il principio all'epicentro; queste oscillazioni raggiungono ordinariamente la loro massima ampiezza da 5 a 10 minuti dopo il loro ingresso e vengono precedute da oscillazioni lentissime (periodo 1 minuto) di poca ampiezza rivelate da strumenti di squisitezza speciale.

Questa terza fase si protrae a volte qualche ora, senza che se ne possa precisare l'estinzione, a misura della sensibilità degli apparecchi.

Lungi dal voler entrare nel campo della teoria di tali movimenti, sperimentalmente accertati, non mi pare superfluo accennare che in questi ultimi anni venne accettata con favore l'ipotesi delle oscillazioni longitudinali e trasversali, le prime delle quali rappresenterebbero la prima delle dette fasi, e le seconde la terza, lasciando insoluta la seconda fase, che è tanto evidente, ma che potè in addietro venire trascurata o confusa con la prima.

Comunque siasi, la presenza di tre fasi distinte è in oggi generalmente riconosciuta, anche senza considerare le oscillazioni lentissime precorritrici della terza fase, le quali specialmente nei terremoti provenienti da un quarto di cerchio massimo di distanza si accentuano agli apparecchi migliori.

Gl'intervalli fra l'inizio delle tre fasi e le loro durate crescono a misura della distanza, e conseguentemente apparisce più esteso tutto lo sviluppo del sismogramma; è logico dunque ammettere che un rapporto debba esistere fra gl'intervalli in questione e la distanza dell'epicentro. Chiunque abbia seguìto con attenzione i risultati da me esposti nel Bollettino della Società Sismologica Italiana ed altrove, avrà osservato che di frequente calcolai per approssimazione la probabile distanza dell'epicentro, come fecero anche altri, pur senza la pretesa d'elevare a metodo una formola semplicissima che, in un'epoca in cui male conoscevansi le fasi e peggio gl'istanti dei fenomeni sismici osservati, non poteva essere che grossolanamente approssimata.

Questa formola consisteva nel coefficiente di Ch 300 per ogni minuto d'intervallo fra il principio della prima fase e quello della terza fase, ed era il risultato necessario della supposizione del Cancani, che cioè le oscillazioni longitudinali dell'ipotesi Wertheim avessero la velocità di Ch 5 al secondo e le trasversali quella di $2\,^1/_2$; l'Agamennone, avendo in seguito trovato altri valori per le due velocità, revocò in dubbio l'applicabilità di quel coefficiente, ma è un fatto che se al primo impulso si attribuisce una velocità *uniforme* di chilom. 8,3 a 10,6 (in media 9,45) al secondo, in base all'analisi dell'A. (V. *Il terremoto dell'India del 12 giugno 1897 registrato in Europa*, Rendiconti Lincei, 1° maggio 1898) ed al principio della terza fase quella realmente uniforme di chilom. 3,3 assegnatagli dall'Oldham (quella di 2,7 calcolata dall'A. riferendosi alla massima fase e non al principio), questi due valori combinati non darebbero un coefficiente molto differente da quello; infatti, data la distanza K dell'epicentro in chilometri, l'intervallo in minuti M tra gli arrivi delle due specie di moto sarà espresso dall'equazione:

$$M = \frac{K}{198} - \frac{K}{367}$$

da cui:

$$K = \frac{112266\,M}{567 - 138} = 304{,}25\,M,$$

risultato ottenuto, come vedesi, da dati non miei e su terremoti avvenuti posteriormente all' adozione del suddetto coefficiente.

Nell' adottare ora l' uniformità della velocità del primo impulso, non ho fatto che tenere presente quanto l'A. recentemente insegnava nella nota in calce a pag. 55 del vol. III del Bollettino della Società Sismologica Italiana sull' inutilità dell' impiego di equazioni quadratiche. È certo che volendo considerare uniforme pure la progressione d' una serie di quadrati di

numeri intieri come 4, 9, 16, 25, 36,
si ottiene la progressione rettilinea 2, 10, 18, 26, 34,

che di poco se ne discosta, per cui avendo da fare con dati grossolani, per piccole distanze, non resta nulla di meglio da ricavare; ma su grandi distanze e con dati più attendibili forniti da osservatori competenti la cosa cangia aspetto, ed ora m' accingo a dimostrare a quali modificazioni possa andare realmente soggetto il coefficiente di chilom. 300 dietro il miglioramento dei metodi d' osservazione.

Tra gl' insigni scienziati esteri che più seriamente accolsero come argomento di studio l' intervallo che decorre dal primo impulso alla fase massima, mi piace notare il Milne, di cui sono note le pubblicazioni fatte nei rapporti annuali alla « British Association for the advancement of Science », l'Oldham, che recentemente pubblicò apposita Memoria dal titolo: *On the propagation of eartkquake motion to great distances*, nelle « Philosophical Transactions of the Royal Society of London », ed il Belar, che adottò il coefficente di chilom. 300 per calcolare nei suoi bollettini la probabile distanza dell' epicentro.

I confronti fatti fra gli apprezzamenti del Belar ed i miei mi convinsero non esser cosa tanto facile il valutare l' istante esatto dell' ingresso delle oscillazioni lente, poichè sebbene i sismogrammi fossero dati da due strumenti quasi identici (pendoli orizzontali del mio sistema) e riuscissero molto analoghi, la stima della distanza riusciva spesso alquanto differente nel primo apprezzamento. Del pari nella Memoria dell'Oldham l' elenco dei quattro dati, rappresentanti il principio delle tre fasi ed il massimo della terza, offre talvolta a parità di distanza epicentrale sensibili divergenze che non possono ascriversi ad un differente modo di propagazione dell' onda sismica, ma debbono invece attribuirsi a cause strumentali o ad apprezzamento individuale.

Perciò, stante la difficoltà di apprezzamenti sicuri e le incertezze dell' ora, nonchè dell' ubicazione epicentrale, non mi parve il caso di applicare metodi rigorosi a singoli casi, nè ai risultati d' una sola stazione, pur dotata di molti e svariati apparecchi, come questa d' Ischia, ma estesi invece i calcoli ad un grande numero di dati e di stazioni, confidando nella reciproca eliminazione degli errori anzidetti.

A ciò si prestano benissimo i dati compilati dall'Oldham che riguardano i seguenti terremoti:

1. Giappone 22 marzo 1894.
2. Argentina 27 ottobre 1894.
3. Giappone 15 giugno 1896 e due repliche.
4. Giappone 31 agosto 1896.
5. India 12 giugno 1897.
6. Giappone 5 agosto 1897.
7. Turkestan 17 settembre 1897 ed una replica.

Le stazioni, di cui egli utilizzò i dati, ed il numero di questi per ogni singola stazione e fase, figurano qui appresso;

	I	II	III Pr.	III M.	Totale		I	II	III Pr.	III M.	Totale
Catania . . .	6	7	2	8	23	Charkow . .	3	2	1	0	6
Ischia . . .	9	14	10	12	45	Edimburgo .	1	1	2	0	4
Padova . . .	5	1	4	1	11	Nicolajew . .	3	5	3	1	12
Pavia	1	0	2	1	4	Potsdam . .	0	2	1	0	3
Roma	11	9	16	15	51	Shide . . .	2	2	4	3	11
Rocca di Papa .	7	12	20	18	57	Strasburgo .	2	1	0	0	3
Siena	2	2	2	2	8	Totale Estero .	11	13	11	4	39
Totale Italia .	41	45	56	57	199	Totale generale	52	58	67	61	238

Questi dati con le distanze epicentrali calcolate dall'Oldham mi servirono ai calcoli che fo seguire; secondo il diagramma dell'Oldham, il ritardo in minuti primi, in cui le varie fasi perequate succedono al primo impulso epicentrale, è dato dalla seguente tabella:

Distanze in gradi:	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°
I^a fase	(2.7)	5.2	7.3	9.1	10.6	12.0	13.2	14.3	15.2	16.0	16.7	17.2	17.7
II^a »	(4.7)	8.9	12.4	15.5	18.2	20.6	22.6	24.2	25.6	26.6	27.3	27.8	28.1
III^a » Principio	(5.4)	11.1	16.6	22.3	27.8	33.5	39.0	44.8	50.3	(56.1)	(61.5)	(67.2)	(72.7)
» » Massimo	(6.5)	13.2	19.7	26.2	33.0	39.4	46.1	52.9	59.5	(66.0)	(72.7)	(79.2)	(85.7)

I valori tra parentesi al principio appartengono ai tratti punteggiati per incertezza delle curve dell'Oldham; quelli alla fine sono da me completati, perchè eccedono i limiti del diagramma; i dati su cui si basano sono compresi fra 27° 5 e 120° 9 dall'epicentro, per cui quelli appartenenti a 20° ed a 130° sono extrapolati.

Il Milne a sua volta, a pag. 66 del quinto tra i citati rapporti (1900), dà una tabella rappresentante gl'intervalli fra i tremiti preliminari e la massima fase di 20 terremoti registrati in varie stazioni estere dal 30 agosto 1896 al 20 gennaio 1900, soli 4, dei quali sono comuni con quelli trattati dall'Oldham. Tenuto conto delle sole osservazioni di Shide, Kew e Toronto, che ne costi-

tuiscono il maggior numero, e disponendole a gruppi secondo la distanza, ne ottengo le seguenti medie:

Distanza media in gradi:	22°4	37°8	58°4	80°6	99°8
Intervallo in minuti:	8.8	14.9	24.2	36.9	49.7

le quali s'accordano soddisfacentemente coi valori che dà la suesposta tabella fra la I fase ed il massimo della III, e ciò è importante se si considera che i soli 11 dati di Shide dell'elenco Oldham riguardano i 4 terremoti in comune coll'elenco del Milne, mentre gli altri 227 ne sono indipendenti.

L'Oldham tratta tutti casi in cui riescono distinte le tre fasi, mentre il Milne non considera che la massima fase in relazione al primo impulso, sopra terremoti, il più vicino dei quali ha l'epicentro a 16° di distanza. Restano dunque esclusi terremoti vicinissimi; ciò peraltro non impedisce di rilevare che mentre da distanze di un quarto di cerchio massimo il primo impulso giunge con la velocità di 10 chilometri al secondo, a minori distanze non si trova la stessa velocità, anzi presso all'epicentro si trova compresa fra 2 e 3 chilometri al secondo. Nè è a credersi che questo risultato riguardi forse terremoti di speciali località, poichè gli stessi terremoti giapponesi ed indiani che qui giungono con quella elevatissima velocità, entro l'area di maggiore scuotimento si propagano con velocità moderata, come lo dimostrano le analisi dell'Omori e dell'Oldham; e la convinzione in sì moderata velocità è tanto invalsa (e giustamente), che i più illustri sismologi nel riportare le ore all'epicentro da località circonvicine impiegano il valore di chilom. 3 al secondo, non già quello di chilom 10, benchè a loro non ignoto.

La ragione di quest'apparente anomalia mi sembra risiedere in un fatto semplicissimo; le oscillazioni della terza fase, che a grandi distanze giungono con periodo assai rallentato, rappresentano, qualunque sia la forma che loro vogliasi attribuire, movimenti assai più ampî di quelli microsismici della prima fase; questi a grandi distanze non vengono registrati che da apparecchi di forte amplificazione, quelle dai pendoli a lungo periodo; ma sfuggono entrambi alla percezione dei sensi e ad apparecchi grossolani, gli uni per la loro esiguità, le altre per la loro lentezza. Peraltro, presso all'epicentro la lunghezza dell'onda della terza fase sarà certamente di gran lunga minore, ed è forse questa la fase che si rivela di preferenza, sia ai nostri sensi, sia negli effetti sugli edificî, sia agli strumenti più grossolani. Ma vi è un'altra circostanza: come ho già asserito e come si vedrà dagli ulteriori procedimenti, la velocità della prima fase è realmente crescente; presso l'epicentro pare essere tanto moderata da essere precorsa dalla terza fase, cosicchè anche dai sismogrammi più perfetti e delicati non è il caso di rintracciare per alcuna delle tre fasi nemmeno un accenno alla velocità di 10 chilom. al secondo, che con tanta sicurezza si riscontra alla distanza di un quarto di cerchio massimo.

Mi pareva a primo aspetto che la velocità della prima fase progredisse semplicemente col quadrato della distanza, secondo le leggi della gravità ed i confronti eseguiti sembravano confermare fino ad un certo punto l'ipotesi; ulteriori e più diligenti ricerche m'hanno invece consigliato a sottomettere a calcolo i dati col supporre i tempi proporzionali ad una potenza, ancorchè frazionaria, della distanza.

La prima e la seconda fase, per le quali v'era dubbio se si dovesse ammettere la propagazione lungo la superficie o per la corda, le ho considerate sotto entrambi i punti di vista, la terza fase l'ho calcolata sulla superficie, ossia mediante la distanza numericamente espressa dal suo arco di cerchio massimo, essendo bene manifesta l'uniformità della sua propagazione secondo l'arco e non per la corda.

Date dunque:

D distanza in gradi alla superficie,

δ detta in frazione di diametro terrestre $\left(\text{sen}\,\frac{1}{2}\,\text{D}\right)$,

x esponente da determinarsi,

y coefficiente della velocità,

m il ritardo in minuti rispetto all'istante epicentrale;

le formole destinate al calcolo si presentano come segue:

Per le due prime fasi in arco: $\text{D}^x\ y = m$,

» » » » » » corda: $\delta^x\ y = m$,

» la terza fase in arco: $\text{D}\ y = m$, tanto pel principio quanto per la massima ampiezza.

Disposti tutti i dati in colonna secondo la distanza, ho raggruppato quelli della I e II fase a serie di 10 od 11, creando per ogni caso cinque equazioni logaritmiche di condizione, cioè:

I e II fase in arco: $(\log \text{D})\ x + \log y = \log m$,

idem » » corda: $(\log \delta)\ x + \log y = \log m$,

e ne ho ottenuti i seguenti risultati:

I fase in arco: $x = 0.5980$, $y = 1.0236$;

» » » corda: $x = 0.6912$, $y = 19.159$;

II » » arco: $x = 0.6682$, $y = 1.2756$;

» » » corda: $x = 0.7426$, $y = 32.806$.

I valori di x si approssimano di molto alle frazioni $\frac{3}{5}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$ e $\frac{3}{4}$, sostituendo le quali ai medesimi, i valori di y si modificano di poco, cioè:

I in arco $= 1.0147$, in corda $= 18.930$;

II » » $= 1.2838$, » » $= 33.326$.

Nel seguente quadro figurano:

a) le distanze medie in gradi;
b) i valori medî primitivi;
c) i valori calcolati col primo risultato in arco e corda;
d) i valori modificati, con accanto i rispettivi errori in centesimi di minuto:

	a	*b*	*c*		*d*	
			arco	corda	arco	corda
	°	m	m	m	m	m
I^a fase	56.69	11.68	11.45 + 23	11.42 + 26	11.44 + 24	11.49 + 19
	67.19	12.37	12.67 — 30	12.74 — 37	12.67 — 30	12.77 — 40
	82.34	14.17	14.31 — 14	14.34 — 17	14.31 — 14	14.32 — 15
	86.09	14.55	14.70 — 15	14.71 — 16	14.70 — 15	14.67 — 12
	93.60	15.82	15.45 + 37	15.36 + 46	15.46 + 36	15.29 + 53
	Somma errori		1.19	1.42	1.19	1.39
II^a fase	40.09	14.90	15.03 — 13	14.97 — 7	15.04 — 14	14.92 — 2
	64.55	21.02	20.66 + 36	20.83 + 19	20.65 + 37	20.82 + 20
	79.19	24.22	23.68 + 54	23.72 + 50	23.67 + 55	23.74 + 48
	86.82	24.40	25.18 — 78	25.12 — 72	25.17 — 77	25.15 — 75
	88.80	25.56	25.56 — 0	25.46 + 10	25.55 + 1	25.50 + 6
	Somma errori		1.81	1.58	1.84	1.51

dal quale si scorge che l'arrotondamento delle potenze frazionarie x apporta differenze inconcludenti ed in qualche caso un vantaggio, mentre nel complesso gli errori sono tutti inferiori a $^4/_5$ di minuto. Di gran lunga maggiori risulterebbero gli errori considerando la velocità direttamente proporzionale alla distanza.

Resta a vedersi quale sia la via che più logicamente gli urti sismici percorrono, cioè se l'arco o la corda; le differenze tra gli errori mi paiono troppo esigue per decidere la questione; piuttosto gli esponenti vi si prestano sotto il punto di vista della semplicità, cioè col preferire i due esponenti rappresentati dalla frazione di $^2/_3$ che corrisponde alla radice cuba del quadrato e che sta in relazione con la corda nella prima fase, con l'arco nella seconda, fatto che mi pare logico se non dimostrato.

Il principio della terza fase mi dà per risultato un percorso uniforme di 1° in 0^m 5711; il massimo della stessa 1° in 0^m 6592, cui s'approssimano soddisfacentemente i valori del diagramma Oldham.

Dai valori trovati si ricava il seguente quadro riformato:

Distanze in gradi .	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°
I^a fase	3.7	5.9	7.7	9.3	10.7	11.9	13.1	14.1	15.0	15.8	16.6	17.2	17.7
II^a »	6.0	9.5	12.4	15.0	17.4	19.7	21.8	23.8	25.8	27.7	29.5	31.2	32.9
III^a fase (principio)	5.7	11.4	17.1	22.8	28.6	34.3	40.0	45.7	51.4	57.1	62.8	68.5	74.2
» » (massimo)	6.6	13.2	19.8	26.4	33.0	39.6	46.1	52.7	59.3	65.9	72.5	79.1	85.7

e pei primi 10°:

	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
I^a fase	0.80	1.27	1.67	2.02	2.34	2.65	2.94	3.21	3.47	3.72
II^a »	1.28	2.04	2.67	3.24	3.76	4.24	4.70	5.13	5.56	5.96

Combinando le formole, risulta che la prima fase procede da principio con minor velocità della terza, in guisa che appena a chilom. 302 dall'epicentro le due fasi arrivano contemporaneamente.

Per meglio convincermi dell'inalterabilità dei coefficienti trovati per varie distanze, ho voluto scindere il calcolo, trattando separatamente i sette terremoti, e ne ho ottenuto i seguenti risultati:

	Distanze	I	II	III Pr.	III M.
	°	°	°	°	°
7. Turkestan	41.7	20.06	1.29	0.57	0.74
5. India	65.5	19.14	1.29	0.61	0.67
1. Giappone	80.2	19.35	1.35	0.53	0.65
4. »	83.6	17.45	1.36	0.60	0.67
6. »	85.5	18.75	1.24	0.53	0.67
3. »	88.0	20.32	1.30	0.57	0.62
2. Argentina	107.4	20.70	1.14	0.54	0.67

che non rivelano alcuna legge collegata alla differente distanza media dell'epicentro dalle stazioni europee di cui si utilizzarono i dati, il segno degli errori essendo saltuario.

Con ciò sono ben lungi dal voler fissare che tali coefficienti siano gli stessi per qualsiasi natura di terreno; al contrario, sono convinto ch'essi non s'attagliano che al grosso andamento delle perturbazioni sismiche considerate su grandi distanze, in cui riesce più completa la reciproca compensazione delle anomalie. Queste potranno venir messe in evidenza soltanto da perfezionati metodi d'osservazione e la loro ricerca in oggi sarebbe prematura.

Tenuto dunque conto:

1) che nell'analisi dei terremoti nell'area ove vengono avvertiti dal pubblico, raramente si eccede il migliaio di chilometri;

2) che nei dati orarî del maggior numero di stazioni in luogo del primo impulso viene apprezzata una fase più avanzata, ed anche questa soffre ritardo nel venire rilevata;

3) che i coefficienti della velocità, considerati costanti nell'analisi di terremoti lontani, possono subire invece grandi modificazioni su piccole distanze per prevalenza di terreni più o meno favorevoli alla rapidità della propagazione;

4) che la stessa terza fase, della velocità accertata di chilom. 3 al secondo nell'area epicentrale è più sentita e precorre alle altre;

5) che la profondità dell'epicentro, trascurabile in gran parte su grandi distanze, può influire molto su distanze più brevi; è certo che occor-

rono osservazioni precise, fatte coi migliori strumenti, per dedurne quelle leggi che invano si tenta di trarre da informazioni narrative ed inesatte. Intanto mi spiego benissimo come i terremoti, studiati fino alla distanza di un migliaio di chilometri, possano dare l'illusorio risultato d'una velocità uniforme.

Riguardo poi al coefficiente di chilom. 300, è chiaro che una volta accertata la variabile velocità della prima fase, debba anch'esso divenire variabile secondo le distanze; dal quadro ricavato dalle formole si ottiene il seguente rapporto entro i limiti di distanza, da cui provengono i terremoti con tre fasi ben distinte, cioè:

Distanze	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°
Rapporto	329	310	298	289	281	275	269	265	260

talchè si scorge che il grossolano coefficiente di chilom. 300 non era poi tanto distante dalla realtà.

Con ciò sono lontano dal presumere d'aver dato risultati definitivi; ho voluto semplicemente dissipare qualche equivoco e dimostrare la stretta necessità di adottare strumenti che forniscano con la maggiore nitidezza possibile il distacco delle fasi sismiche, e di procedere fino allo scrupolo nel loro campionamentc cronometrico che in oggi lascia dovunque, fatte poche eccezioni, moltissimo a desiderare.

Chimica fisica. — *Sugli equilibri eterogenei fra cristalli misti di idrati salini isomorfi.* Nota I. di G. Bruni e W. Meyerhoffer (1), presentata dal Socio G. Ciamician.

Le ricerche sui fenomeni d'equilibrio eterogeneo nelle miscele ternarie in cui possono formarsi cristalli misti, sono finora relativamente scarse. Di ricerche riguardanti casi speciali accenneremo quelle di Bakhuis Roozeboom (2) sulla solubilità dei cristalli misti di sali isomorfi (le prime nelle quali fu applicata in questo campo la teoria delle fasi) e quelle di Fock (3) e Stortenbecker (4) sullo stesso argomento. Inoltre i lavori di Bruni (5) sui feno-

(1) La parte teorica di questo lavoro era già pronta fin dal giugno scorso; il desiderio di presentarla assieme ad una larga serie di risultati sperimentali ci indusse a ritardarne la publicazione. Ora però l'annunzio di una comunicazione sullo stesso soggetto presentata da R. F. Hollmann al Congresso dei naturalisti russi tenutosi a Pietroburgo il 5 gennaio scorso, ci costringono a pubblicarlo subito. Ci riserviamo di esporre in seguito i risultati delle nostre esperienze con tutti i particolari.

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie VIII, 504, 531.

(3) Zeitschr. f. Krystallographie XXVIII, 337.

(4) Zeitschr. f. physik. Chemie XVII, 643; XXII, 60; XXXIV, 108.

(5) Gazz. chim. ital., 1897, I, 549; 1898, II, 522.

meni crioidratici nelle soluzioni miste di due corpi isomorfi, e di Bruni e Gorni ([1]) sulle temperature di congelamento dei miscugli di tre corpi tutti isomorfi fra di loro. Finalmente le esperienze di Hollmann ([2]) sulla tensione di vapore dei cristalli misti di idrati salini.

Uno di noi diede pure in una pubblicazione teoretica ([3]) un quadro sommario dei differenti tipi di equilibrî eterogenei che possono presentarsi nei sistemi di questa natura. Questi problemi vennero allora trattati in modo affatto generale e prescindendo dalla natura dei componenti le miscele. Fra i diversi casi possibili ve ne è però uno che merita speciale attenzione per la facilità colla quale può essere realizzato e per la frequenza con cui si presenta nella pratica: intendiamo quello di due sali isomorfi che sciolti in acqua diano ciascuno uno o più idrati, di cui quelli di composizione corrispondente pure isomorfi fra di loro. Noi ci proponiamo di considerare più da vicino questo caso; naturalmente quello che diremo potrà sempre senz'altro estendersi a tutte le miscele in cui due corpi isomorfi diano con un solvente qualsiasi dei composti d'addizione pure isomorfi fra loro.

Ad ogni idrato corrisponde, come è ben noto, una determinata temperatura alla quale esso passa nell'idrato più povero in acqua o nel sale anidro. Poichè ora tanto i sali anidri come i diversi idrati possono formare delle miscele isomorfe, si deve domandarsi come si presenteranno gli equilibrî eterogenei fra questi diversi cristalli misti e con le loro soluzioni sature. Consideriamo ora il problema nel caso più semplice.

Siano due sali A e B che formano ciascuno due diversi idrati: $A + x H_2O$, $A + y H_2O$ e rispettivamente $B + x H_2O$, $B + y H_2O$ (poniamo $x > y$; naturalmente può anche essere $y = 0$). Tanto i due idrati con x come quelli con y molecole d'acqua sono fra loro isomorfi e possono cristallizzare assieme in tutti i rapporti. I due idrati più ricchi in acqua passano in quelli più poveri a due temperature diverse che chiameremo T_A e T_B, e supporremo $T_B > T_A$. Ad ognuno dei cristalli misti con $x H_2O$ corrisponderà ora una determinata temperatura di trasformazione; come varieranno queste temperature colla composizione? Rappresentiamo sull'asse delle ordinate (fig. 1) le temperature, e su quello delle ascisse il numero di molecole di A e di B su 100 molecole della miscela. Noi possiamo anzitutto prevedere in base alla teoria delle fasi, quale sarà la natura della curva luogo delle temperature di trasformazione. Poichè tanto gli idrati con $x H_2O$ come quelli con $y H_2O$ sono miscibili in tutti i rapporti, non potremo mai avere più di quattro fasi: cristalli misti con $x H_2O$, cristalli misti con $y H_2O$, soluzione e vapore; ciò che per un sistema di tre componenti costituisce una serie di

([1]) Questi Rendiconti, 1900, II, 326.
([2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, XXXVII, 193.
([3]) Questi Rendiconti, 1900, II, 232.

sistemi invarianti senza alcun punto multiplo; la curva cercata sarà dunque una curva continua. Essa può però naturalmente presentare tre tipi: possono cioè tutti i suoi punti esser compresi fra T_A e T_B (curva I), oppure essa può mostrare un punto di minimo (curva II) od uno di massimo (curva III).

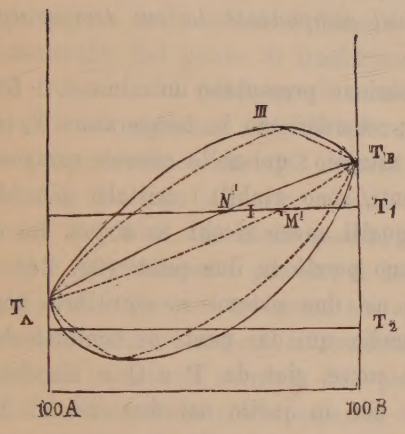

Fig. 1.

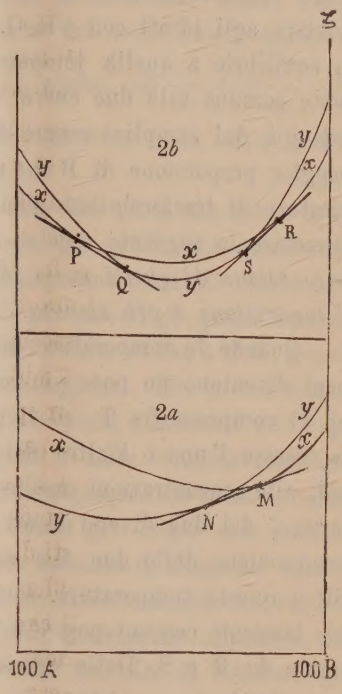

Fig. 2.

Consideriamo ora un altro lato della questione. I cristalli misti più idratati daranno luogo alla temperatura data, perdendo acqua, alla formazione di una certa quantità di soluzione satura ed a cristalli misti meno idratati: queste due nuove fasi non avranno naturalmente in generale la stessa composizione della prima; studiamo ora in che rapporto staranno fra loro le composizioni delle due sorta di cristalli. Ciò riuscirà facile seguendo lo stesso metodo che Bakhuis Roozeboom [1] applicò ai fenomeni di congelamento e di trasformazione delle miscele binarie, ricorrendo cioè ad un teorema di Gibbs secondo il quale è ad ogni temperatura stabile quel sistema pel quale la funzione ζ è minore. Portiamo perciò (fig. 2) sull'asse delle ascisse ancora la composizione delle due sorte di cristalli e sulle ordinate il valore di ζ. Ad ognuna delle due forme di cristalli corrisponderà ora ad ogni temperatura una curva dei valori di ζ. Consideriamo ciò che avverrà ad una temperatura T_1 posta fra T_A e T_B (cfr. fig. 1); a questa tempera-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, XXX, 385, 413.

tura saranno per le miscele dove A è in eccesso, stabili i cristalli meno idratati, per quelle dove è in eccesso B, al contrario i cristalli più idratati. Le curve ζ relative alle due forme di cristalli misti si taglieranno perciò in un punto (fig. 2*a*); nella parte sinistra del diagramma la curva ζ degli idrati con $x H_2O$ sarà al disopra, nella parte destra al disotto di quella relativa agli idrati con $y H_2O$. Come è noto, la composizione delle due fasi in equilibrio a quella temperatura è data dai punti di contatto della tangente comune alle due curve, cioè rispettivamente da M e da N. Come si vede già dal semplice esame della figura, i cristalli con $x K_2O$ contengono maggior proporzione di B che non quelli con $y H_2O$. Pel caso in cui le temperature di trasformazione siano tutte comprese fra T_A e T_B, si può quindi enunciare la seguente regola: *I cristalli più idratati contengono in maggior proporzione di quelli meno idratati quel componente la cui temperatura di transizione è più elevata.*

Quando le temperature di trasformazione presentano un minimo, i fenomeni diventano un poco più complicati; consideriamo la temperatura T_2 (cfr. fig. 1) compresa fra T_A ed il punto di minimo: qui nelle miscele contenenti in eccesso l'uno o l'altro dei componenti, sono stabili i cristalli più idratati, alle concentrazioni medie invece quelli meno ricchi in acqua. Le due curve ζ dei due diversi idrati si tagliano perciò in due punti (fig. 2*b*). La composizione delle due fasi coesistenti nei due sistemi in equilibrio possibili a questa temperatura, sono date anche qui dai punti di contatto delle due tangenti comuni possibili alle due curve, cioè da P e Q e rispettivamente da R e S. Dalla figura si vede che in quello dei due sistemi dove A predomina, esso si trova in maggior copia nei cristalli più idratati che in quelli meno idratati; nell'altro invece è l'inverso che succede. Alla temperatura di minimo le due curve ζ si toccano naturalmente in un punto solo, e le due fasi cristalline (come pure la soluzione liquida) hanno l'identica composizione.

In base a queste considerazioni possiamo, nella figura 1 accanto alle curve piene indicanti la composizione dei cristalli più idratati che ad ogni data temperatura si trasformano, tracciare le curve a queste conjugate che esprimono la composizione dei cristalli meno ricchi in acqua che dai primi si formano; queste ultime curve sono indicate con linee tratteggiate. La regola generale di questi equilibrî è dunque la seguente: *I cristalli più idratati contengono in maggior proporzione di quelli più poveri d'acqua, quel componente la cui aggiunta al sistema provoca un innalzamento della temperatura di trasformazione* [1].

[1] Questa è del resto un caso speciale di una legge più generale che si può enunciare così: In un sistema qualunque fra due fasi in equilibrio, quella di esse che tende a sparire innalzando la temperatura contiene in maggior copia dell'altra quel componente che, aggiunto al sistema, provoca un innalzamento nella temperatura di equilibrio.

Un' altra previsione si può agevolmente fare per ciò che riguarda l' andamento delle curve di trasformazione. È noto che se in un idrato fuso si scioglie una sostanza qualunque che non possa con esso cristallizzare, se ne abbassa il punto di trasformazione, e che questi abbassamenti sono proporzionali al numero delle molecole disciolte. Si può così in modo affatto simile come per gli abbassamenti dei punti di congelamento dei corpi unici, calcolare una costante di abbassamento molecolare, che è anche qui $= 0{,}02\frac{T^2}{w}$. Ciò fu fatto ad es. da Loewenherz (1) pel sale di Glauber, e da van't Hoff e Dawson (2) pel cloruro di magnesio esaidrato.

Se invece mescoliamo alla massa fusa un sale che possa entrare in tutte due le fasi cristalline con essa in equilibrio, accadrà quello che accade nel congelamento delle soluzioni binarie da cui si separano soluzioni solide; gli abbassamenti del punto di trasformazione sono più piccoli di quelli normali avuti con sostanze non isomorfe o calcolati colla formola di van't Hoff; questi abbassamenti potranno anzi diventare addirittura negativi. Che questo ultimo caso possa accadere, che cioè il punto di equilibrio possa innalzarsi per l' aggiunta di un sale isomorfo, risulta dalle figure e dalle considerazioni già esposte. Del fatto che anche quando quest' aggiunta provoca un abbassamento questo è anormalmente piccolo, si hanno nei lavori già citati due esempi. Van't Hoff e Dawson trovarono che aggiungendo bromuro di magnesio al corrispondente cloruro con cui è isomorfo, si producono abbassamenti tre volte e mezzo più piccoli dei normali. Così pure dai dati di Loewenherz apparisce che fra le dieci sostanze (corpi organici e sali) sciolte nel sale di Glauber, gli abbassamenti più piccoli furono ottenuti col cromato di sodio, il quale forma un decaidrato ed un' anidride entrambi isomorfi coi corrispondenti del solfato. Casi di innalzamento non erano stati, per quanto noi sappiamo, finora osservati, almeno quantitativamente.

Noi abbiamo eseguito varie serie di esperienze con miscele di solfato e seleniato di sodio che formano entrambi un decaidrato ed un' anidride al tutto isomorfi. Da queste esperienze, che publicheremo dettagliatamente fra breve, risulta che l' aggiunta di solfato sodico al seleniato il cui punto di transizione è leggermente più basso (esso non era ancora stato esattamente determinato; trovasi a 30°,15 mentre quello del solfato è a 32°,4) innalza questa temperatura di trasformazione. L' aggiunta di seleniato al solfato provoca abbassamenti notevolmente minori dei normali.

Accanto a questo caso più semplice, altri più complicati possono immaginarsi: p. es. che i cristalli misti di uno o di entrambi gli idrati possano formarsi solo entro certi limiti di composizione, che uno dei sali formi accanto ai due idrati considerati altri idrati di composizione diversa, ecc. A questi

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, XVIII, 70.
(2) Zeitschr. f. physik. Chemie, XXVII, 598.

casi possono applicarsi considerazioni analoghe a quelle qui svolte; in tutti però si avrà che potendosi avere almeno tre fasi cristalline, le curve di trasformazione non saranno più continue, ma presenteranno dei punti multipli. Un caso assai interessante sul quale abbiamo già raccolto varie esperienze, ci è dato dalle miscele di solfato e cromato sodico. Entrambi questi sali formano un decaidrato ed un' anidride fra loro isomorfi; il cromato, inoltre, forma anche un esaidrato ed un tetraidrato. Su questo argomento speriamo di poter tornare fra non molto.

Possiamo anche porci un altro problema. Supponiamo di avere una soluzione satura accanto ai cristalli misti dei due idrati e con essi in equilibrio. Cosa accadrà se tenendo la temperatura costante noi lasciamo svaporare l'acqua? Potranno restare l'una accanto all'altro entrambe le sorta dei cristalli misti, o dovrà una di queste sparire ed in tal caso quale delle due? La cosa dipenderà dalla composizione della soluzione liquida in rapporto a quella delle due fasi solide. Per fissare le idee e limitarci al caso più semplice, supponiamo di essere nel caso di miscele presentanti la curva del tipo I (fig. 1) e che la temperatura fissata e mantenuta costante sia T_1. Le due forme di cristalli misti hanno la composizione rappresentata dai punti M′ ed N′. I cristalli x sono più ricchi in B dei cristalli y. Possiamo ora immaginarci in questo stesso diagramma, indicato il rapporto in cui nella soluzione liquida si trovano A e B. Esso ci sarà dato da un punto sulla stessa orizzontale di M′ ed N′, e possiamo prevedere tre casi, che esso si trovi cioè a destra di entrambi, od a sinistra, o fra i due. In quest' ultimo caso la soluzione è più ricca in B dei cristalli y, e meno di quelli x; essa, perdendo acqua, continuerà perciò ad accrescere entrambe le fasi cristalline e queste resteranno in equilibrio anche allorchè tutta la fase liquida sarà sparita. Se invece il punto che ci dà la composizione della soluzione è a sinistra di M′ ed N′, se cioè la soluzione è più povera in B di entrambe le sorta di cristalli, ciò non potrà più accadere; sarà necessario che man mano che l' acqua evapora, una parte dei cristalli più ricchi di B (x) si distrugga per potere compensare la mancanza in B della soluzione ed accrescere i cristalli y. Se dunque la quantità della soluzione liquida presente da principio è grande, il processo condurrà alla sparizione dei cristalli più idratati. Spariti questi, continueranno a formarsi dei cristalli meno idratati, la cui composizione rimasta finora costante andrà però variando, diventando essi progressivamente più poveri di B. Se invece la soluzione sia più ricca di B di entrambe le forme di cristalli, il processo di evaporazione isotermica potrà condurre alla sparizione dei cristalli meno idratati.

CORRISPONDENZA

Il Segretario Cerruti presenta un piego suggellato inviato dal sig. Antonio Sauve, perchè sia conservato negli Archivi dell'Accademia.

V. C.